Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

163. BAND, 4. HEFT

MIT 8 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 3. SEPTEMBER 1958)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1958

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 130131

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 163 **Inhaltsverzeichnis** Heft 4

Originalabhandlungen

Seite

Lang, K., Borbestimmungsmethoden und ihre Anwendung bei Düngemitteln, unter besonderer Berücksichtigung der potentiometrischen Titration. Mit 1 Textabbildung 241

Sugár, E., und L. Szekeres, Bemerkungen zu bromatometrischen Messungen. IV. Volumetrische Bestimmung der Hexacyanoferrat(II)-Ionen mit Kaliumbromat-Maßlösung 250

Kick, H., Die flammenphotometrische Strontiumbestimmung in Gegenwart von Ca, Ba, Mg und Y für agrikulturchemische Zwecke in Bodenauszügen und Pflanzenaschen 252

Sastri, T. P., and G. Gopala Rao, Phthalocyanines as Oxidation-Reduction Indicators. Part III. Use of Copper Phthalocyanine Tetrasulphonic Acid. Titration of Hydroquinone and Metol with Ceric Sulphate Solution 263

Rao, G. Gopala, and T. P. Sastri, Phthalocyanines as Oxidation-Reduction Indicators. Part IV. Use of Copper Phthalocyanine Tetrasulphonic Acid (Cu-PTS). Titration of Iron(II), Ferrocyanide and Uranium(IV) with Permanganate . . . 266

Gottschalk, G., und P. Dehmel, Statistik in der chemischen Analyse. III. Die Prüfung der Ergebnisse photometrischer Eichmessungen auf Erfüllung des Lambert-Beerschen Gesetzes. Mit 1 Textabbildung 273

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus der Landwirtschaftlichen Untersuchungs- und Forschungsanstalt
der Landwirtschaftskammer Rheinland, Bonn

Borbestimmungsmethoden und ihre Anwendung bei Düngemitteln, unter besonderer Berücksichtigung der potentiometrischen Titration

Von
KURT LANG

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 28. Februar 1958)

Entsprechend der immer mehr wachsenden Bedeutung des Mikronährstoffes Bor erschien in den letzten Jahren eine große Anzahl von Veröffentlichungen, teils über die Wirkung des Bors auf das Pflanzenwachstum, teils war die analytische Bestimmung dieses Elementes der Gegenstand häufiger Untersuchungen. Die früher viel angewandte Reaktion mit Curcuma, gravimetrische Methoden und gewisse Titrationsmethoden treten heute wegen ihrer Unempfindlichkeit mehr und mehr zurück. Dafür wird möglichst Wert gelegt auf eine vollständige Abtrennung des Bors von begleitenden Fremdstoffen, oder es werden solche Methoden ausgearbeitet, die besonders spezifisch Bor neben einer Vielzahl von Verunreinigungen zu erfassen gestatten.

Wir überprüften fünf neuere Methoden in bezug auf ihre Eignung zur Borbestimmung in Düngemitteln, daneben kamen noch Methoden des Handbuches der Landw. Untersuchungsmethodik (2. Band, Untersuchung von Düngemitteln) zur Anwendung. Als Untersuchungsmaterial dienten, abgesehen von der Destillationsmethode, die wäßrigen Ausschüttelungen der in Tab. 1 (S. 242), verzeichneten neun borhaltigen Handelsdüngemittel (meist Mischdünger). Die bei den vergleichenden Untersuchungen benutzten Methoden und ihre Ergebnisse seien im folgenden kurz besprochen. Die erhaltenen Analysenwerte sind in Tab. 1 zusammengestellt. Einzelheiten über die Durchführung der verschiedenen Verfahren enthält der experimentelle Teil dieser Arbeit, S. 244 ff.

Die *Destillationsmethode* von H. ROTH u. W. BECK[2], bei welcher das Bor als Borsäuremethylester abdestilliert und im Destillat acidimetrisch bestimmt wird, liefert gegenüber den anderen Methoden niedrigere Borgehalte, wenn man das Untersuchungsmaterial entsprechend der Originalvorschrift vor der Destillation mit Kalk mischt und auf 600° C erhitzt (vgl. Tab. 2, Spalte 2). Anscheinend geht Bor bei der höheren Temperatur verloren. Unterbleibt das Glühen [wie in den Analysen der Tab. 2, Spalte 1 (S. 245)], so fallen die Resultate höher aus als bei den anderen

Tabelle 1

Düngemittel	Potentiometrische Titration (Abgeänderte Methode Taylor[4])	Potentiometrische Titration nach Anwendung des Austauschers	Destillation nach Roth[2]	Virginia modified method nach Berry[1]	Austauschermethode nach Schütz[3]	Carminsäuremethode nach Wiele[5]	Methoden des Methodenbuches II (Die Untersuchung von Düngemitteln) Seite 47/58 2. Auflage
	1	2	3	4	5	6	7
Borsuperphosphat	0,56	0,54	0,59	0,54	0,52	0,54	0,54
Borphosphatkali	0,22	0,23	0,24	0,24	0,21	0,20	0,22
Spezialvolldünger Hoechst	0,09	0,08	0,11	—	0,08	0,07*	—
Nordphosphat	0,008	0,011	0,04	0,018	0,011	0,011	—
Bornitrophoska, rot	0,22	0,22	0,24	0,23	0,23	0,23*	—
Bornitrophoska, blau	0,23	0,22	0,25	—	0,24	0,25*	—
Borkampka	0,26	0,25	0,30	0,29	0,25	0,25*	—
Borrhenaniaphosphat	0,61	0,61	0,67	0,60	0,58	0,59	0,60
Borrhekaphos	0,16	0,17	0,19	0,19	0,15	0,17	0,17

* mit Austauscher.

Methoden, weil außer dem wasserlöslichen auch das wasserunlösliche Bor erfaßt wird. Besonders auffällig ist dies bei dem nur wenig Bor enthaltenden Nordphosphat, wo das Destillationsverfahren einen mehrfach höheren Wert liefert als die anderen Verfahren.

Bei der sog. *Virginia modified method* von R.C. Berry[1] (vgl. Tab. 1, Spalte 4) verzichtet man auf die Abtrennung des Bors, beseitigt störendes Phosphat durch Ausfällung als Bariumphosphat und titriert im Filtrat das Bor nach Mannitzugabe wie üblich. Das Verfahren liefert bei Bordüngemitteln mit 0,01–0,6% B sehr brauchbare Ergebnisse, dagegen versagt es bei Bornitrophoska (BASF) oder Spezialvolldünger Hoechst, da die Färbung dieser Düngemittel das Erkennen des Umschlagpunktes unmöglich macht.

Die *colorimetrische Borbestimmungsmethode* nach H. Wiele[5] beruht auf der Messung der Farbintensität des mit Carminsäure entstehenden roten Farblacks. Die Farbintensität ist der

Borkonzentration proportional, sie wird durch Temperaturschwankungen nicht beeinflußt und ändert sich beim Stehen über mehrere Stunden nicht. Eine vorherige Destillation ist bei Düngemitteln nicht erforderlich, störende Anionen, wie Phosphationen werden durch Ausfällung entfernt. Das Verfahren ist auch für gefärbte Düngemittel anwendbar, wenn man deren wäßrige Ausschüttelung zunächst eine Austauschersäule (siehe unten) passieren läßt. In Tab. 1, Spalte 6 sind die Analysenergebnisse zusammengestellt. Abgesehen von Spalte 3 erkennt man die gute Übereinstimmung mit den Borbestimmungen nach anderen Methoden.

Bei der von E. Schütz[3] beschriebenen *Austauschermethode* werden etwa störende Kationen und Anionen mit Hilfe von Ionenaustauschern entfernt. Schütz verwendet den Kationenaustauscher IR 120 und den Anionenaustauscher Amberlite IRA 400, die nach unseren Versuchen durch Dowex 50 und Merck III gleichwertig ersetzt werden können. Wir haben weiter den Indicator Methylrot durch den Tashiro-Indicator (Methylrot/Methylenblau) mit seinem schärferen Farbumschlag ersetzt, auf eine Entfernung der Ameisensäure aus dem Eluat verzichtet und beim Titrieren an Stelle von Invertzucker Mannit verwendet. Wie Tab. 1 in Spalte 5 zeigt, stimmen auch hier die Ergebnisse mit den anderen gefundenen Borwerten überein. Verglichen mit den drei vorstehenden Methoden ist dieses Verfahren einfacher und erfordert weniger Zeit. Man muß lediglich darauf achten, daß die Lösung langsam durch den Austauscher fließt und daß anschließend gut mit Wasser nachgewaschen wird. Die Lösungen der hier untersuchten Düngemittel werden in den Austauschern auch von beigefügten Farbstoffen befreit, so daß man in den Eluaten das Bor visuell titrieren oder auch colorimetrisch bestimmen kann. Die potentiometrische Titration in den Eluaten gibt ebenfalls einwandfreie Resultate (siehe unten).

D. S. Taylor[4] hat vorgeschlagen, das visuelle acidimetrische Titrationsverfahren der Borsäure bei der Untersuchung von Düngemitteln durch die *potentiometrische Titration* zu ersetzen. Er fällt Phosphat zunächst mit Bleinitrat aus, filtriert den Niederschlag ab und wäscht ihn gut aus. Nach Ansäuern des Filtrates mit Salzsäure wird zur Entfernung von Carbonaten aufgekocht, der p_H-Wert der Lösung mit Hilfe einer empfindlichen Glaselektrode auf 6,3 gebracht, Mannit zugegeben und auf den gleichen p_H-Wert zurücktitriert. — In der vorliegenden Arbeit ist das Verfahren von Taylor weitgehend vereinfacht worden (vgl. experim. Teil), indem das umständliche Ausfällen, Abfiltrieren und Auswaschen von Bleiphosphat umgangen worden ist. Gerade diese Operationen führen nämlich zu Fehlergebnissen, denn es läßt sich nicht vermeiden, daß der Niederschlag einen Teil des Bors trotz guten und mehrmaligen Auswaschens festhält. Dieser Teil geht somit der Bestimmung verloren. Durch eine Reihe von Vorversuchen wird gezeigt, daß die potentiometrische

Bestimmung bei den hier untersuchten Düngemitteln mit einem Borgehalt von 0,01—0,6% B in folgender Weise abgeändert werden kann. Nach Ausschütteln des Düngers mit Wasser wird filtriert und vom Filtrat ein aliquoter Teil (je nach Borgehalt) ohne Entfernung der Phosphorsäure und ohne Aufkochen bei p_H 6 nach Mannitzugabe potentiometrisch titriert. Da die Phosphorsäure vorher nicht entfernt wird, entstehen weiße Niederschläge, wenn man mit Natronlauge die wäßrige Ausschüttelung eines sauer reagierenden Düngemittels auf p_H 6 bringt*. Man kann die Ausfällung umgehen, indem man vorher die Lösung durch einen Austauscher gibt (vgl. experim. Teil und Tab. 1, Spalte 2). Indessen scheint die Anwendung des Austauschers nicht erforderlich zu sein, da die entstehenden Niederschläge bei der potentiometrischen Titration nicht stören. Dieses vereinfachte Verfahren gestattet, mit gleichem Zeitaufwand und mit gleicher Genauigkeit gefärbte und ungefärbte Düngemittel mit hohem und niederem Borgehalt zu erfassen. Ein Analytiker kann bei entsprechender Arbeitseinteilung in 8 Std mindestens 60—70 Analysen von der Einwaage bis zum Ergebnis durchführen, was mit keiner anderen hier untersuchten Methode zu erreichen ist.

Arbeitsvorschriften und Versuchsergebnisse

Destillationsverfahren nach Roth

Die von H. Roth[2] empfohlene Apparatur kam unverändert zur Anwendung, der Reaktionskolben bestand aus Quarz und die übrige Apparatur aus Glas.

Die Arbeitsvorschrift wurde dagegen in folgenden Punkten abgeändert:

1. Um die Gesamtmenge Bor zu erfassen, wurde solange destilliert bis mindestens 100 ml Methanol in die vorgelegte 0,5 n Natronlauge übergegangen waren. Danach wurde aus dem Destillat das Methanol vertrieben und die zurückbleibende Natronlauge gegen Methylrot neutralisiert. Diese letzte Destillation und die nachfolgende Titration wurden in dem gleichen Kolben durchgeführt.

2. Entsprechend einem Vorschlag der Landwirtschaftlichen Versuchsstation Limburgerhof wurde nach Mannitzusatz anstatt gegen Bromkresolpurpur gegen α-Naphtholphthalein titriert, da mit ersterem Indicator der Umschlag nicht ganz einfach zu erkennen ist.

3. Das in der Originalvorschrift empfohlene Erhitzen auf 600° C liefert, abgesehen von dem Glühphosphat Borrhekaphos, zu niedrige Werte, erhitzt man nicht, so fallen die Ergebnisse höher aus. Bei den hier untersuchten Düngemitteln wurde vorher nicht erhitzt (Tab. 2, Spalte 1), in den Volldüngern wurde außerdem nach Glühen die Borbestimmung durchgeführt (Tab. 2, Spalte 2). Zum Vergleich sind in Spalte 3 der Tab. 2 noch die Mittelwerte [berechnet aus Tab. 1, Spalten 1, 2 und 4—7 (S. 242)] von sechs Bestimmungen des wasserlöslichen Bors, jeweils beim gleichen Düngemittel, angegeben.

---

* Die röntgenographische Untersuchung zeigte, daß es sich bei den Niederschlägen um eine Mischung von Hydroxylapatit und Dicalciumphosphat handelt.

Fällungsverfahren nach Berry

Nach der Methode von R. C. Berry[1] werden 2,5 g Düngemittel in ein 250 ml-Becherglas eingewogen, 125 ml Wasser zugefügt und kräftig etwa 10 min gekocht. Es wird heiß durch ein Filterpapier Whatman Nr. 40 in ein 400 ml-Becherglas filtriert, die Rückstände werden 6 mal mit heißem Wasser gut ausgewaschen und das Volumen wird mit Wasser zuletzt auf 200 ml gebracht. Dem gerade bis zum Aufkochen erhitzten Filtrat werden 15 ml 10%ige $BaCl_2$-Lösung zugefügt, um die Sulfate und Phosphate auszufällen. Dann gibt man gepulvertes $Ba(OH)_2$ vorsichtig unter Umrühren und Vermeiden eines Überschusses zu, bis die Lösung gegen Phenolphthalein gerade alkalisch geworden ist. Anschließend kocht man im offenen

Tabelle 2. *Borbestimmung nach* H. Roth *in den bei 600° C mit Calciumhydroxyd erhitzten bzw. nicht erhitzten Volldüngern*

	1 Bor im nicht erhitzten Dünger in Prozent	2 Bor im Dünger bei 600° C mit $Ca(OH)_2$ erhitzt in Prozent	3 Bor als Mittelwert aus 6 Bestimmungen des wasserlöslichen Bors in Prozent
Borsuperphosphat	0,59	—	0,55
Borphosphatkali	0,24	0,16	0,22
Spezialvolldünger Hoechst.	0,11	0,055	0,08
Nordphosphat	0,04	—	0,012
Bornitrophoska, rot. . . .	0,24	0,15	0,22
Bornitrophoska, blau . . .	0,25	0,19	0,23
Borkampka	0,30	0,14	0,26
Borrhenaniaphosphat . .	0,67	—	0,60
Borrhekaphos	0,19	0,19	0,16

Becherglas 60 min, um Ammoniak zu vertreiben (länger wird gekocht bei Düngemitteln, die durch organische Masse gefärbt sind). Wenn nötig, wird mit Wasser das Volumen auf 150 ml gebracht. Man fügt unter Umrühren 1—2 Löffel Filterflocken (oder ein anderes inertes Filtermaterial) hinzu und filtriert mit Unterdruck durch mehrere Lagen Filterpapier in einen 500 ml-Erlenmeyer-Kolben. Der Niederschlag wird 6 mal mit heißem ausgekochtem Wasser ausgewaschen.

Das Filtrat wird mit 6%iger Salzsäure (1 + 5) farblos gegen Phenolphthalein gemacht, Methylrotindicator zugefügt und mit der Salzsäure auf gerade Rosa titriert. 5—6 Siedesteinchen und ein Rührstab werden zugefügt, der Kolben wird mit einem Uhrglas bedeckt und die Lösung 5 min gekocht, um CO_2 zu entfernen. Darauf wird im Wasserbad abgekühlt. Das Uhrglas, der Rührer und die Seiten des Erlenmeyer-Kolbens werden mit Wasser abgespült. Mit 0,05 n Natronlauge wird auf Gelbfärbung von Methylrot titriert. Dann werden 20 g D-Mannit und 1 ml oder mehr 1%ige Phenolphthaleinlösung hinzugefügt, umgeschüttelt und die Seiten des Becherglases abgespült. Schließlich titriert man mit 0,05 n Natronlauge bis zum rosa Endpunkt. Auf die gleiche Weise wird ohne Zugabe von Düngemittel ein Blindwert ermittelt.

Es zeigt sich, daß ohne Einbuße an Genauigkeit die Methode wie folgt abgeändert werden kann:

1. Die Zugabe von 20 g Mannit ist zu hoch. Bei einer Einwaage von 2,5 g Düngemittel mit einem Gehalt von etwa 0,2% Bor sind 2 g Mannit ausreichend, bei höherem Borgehalt wird entsprechend mehr Mannit gebraucht.

2. Bei Anwendung einer Halbmikrobürette ist zur Titration 0,05 n Natronlauge nicht erforderlich, mit 0,1 n Natronlauge erhält man die gleichen Ergebnisse.

3. Wesentlich erscheint es, je nach Borgehalt die Einwaage an Düngemittel verschieden hoch zu wählen, um immer mit annähernd gleichen Mengen Natronlauge zu titrieren, z. B. erfordert ein Düngemittel mit 0,5% Bor eine Einwaage von 1,5 g, ein Düngemittel mit 0,1—0,5% Bor 2,5 g und ein Düngemittel mit weniger als 0,1% Bor 10 g Einwaage.

Berechnung: Prozent Bor = ml 0,1 n Natronlauge · 0,04328 (Einwaage 2,5 g).

[Versuchsergebnisse vgl. Tab. 1, Spalte 4 (S. 242)].

Colorimetrische Bestimmung mit Carminsäure

1. Düngemittel ohne Farbstoffzusatz. Bei den Düngemitteln Borsuperphosphat, Borphosphatkali, Nordphosphat, Borrhenaniaphosphat und Borrhekaphos wird die Borbestimmung genau nach der Vorschrift von H. Wiele[5] durchgeführt. Als Meßgerät für die colorimetrische Bestimmung dient das Photometer Eppendorf mit Filter 578 nm. Die Schichtdicke der Küvette beträgt 20 mm. In Tab. 1, Spalte 6 (S. 242) sind die Ergebnisse zusammengestellt.

2. Düngemittel mit Farbstoffzusatz und Borkampka. Bei dem Düngemittel Spezial-Volldünger „Hoechst", Bornitrophoska rot/blau und Borkampka ist die Methode nach H. Wiele nur anwendbar, wenn die wäßrigen Ausschüttelungen der Düngemittel zunächst durch einen Austauscher gegeben werden.

Arbeitsvorschrift.

Lösungen: 20%ige Schwefelsäure; 0,01%ige Carminsäurelösung in konz. Schwefelsäure.

Bestimmung. Man löst 5 g Düngemittel in Wasser und läßt die Lösung wie auf S. 247 beschrieben langsam durch den Austauscher fließen. 80 ml Eluat werden im 100 ml-Meßkolben mit 8 ml konz. Schwefelsäure versetzt, mit Wasser zur Marke aufgefüllt und gut umgeschüttelt. Dann vermischt man genau 20 ml 0,01%ige Carminsäurelösung in einem 100 ml-Becherglas mit 3 ml von dieser Lösung, schüttelt etwa 1 min kräftig um und läßt 1 Std mit Uhrglas bedeckt im Dunkeln stehen. Gegen eine Blindlösung, die man aus 20 ml Carminsäurelösung und 3 ml 20%iger Schwefelsäure herstellt, wird gemessen.

Tab. 1, Spalte 6 (S. 242) enthält einige Analysenergebnisse.

Austauscherverfahren nach Schütz

Die von E. Schütz[3] ausgearbeitete Borbestimmung in Düngemitteln verwendet Ionenaustauscherharze. In etwas vereinfachter, für die Praxis etwas zweckmäßigerer Form, sei im folgenden die Bestimmungsvorschrift angegeben, wie sie für die Vergleichsuntersuchungen hier angewandt worden ist.

1. Apparatur. Die etwas vereinfachte Austauscherapparatur nach E. Schütz ist in Abb. 1 wiedergegeben. Um einen Vergleich der Leistungsfähigkeit einzelner Austauscher zu erhalten, sind verschiedene Austauschharze untersucht worden. Es zeigte sich, daß die geeignetste Kombination in dem oben angeordneten Kationenaustauscher Dowex 50 (Rohr A) und dem darunterliegenden Anionenaustauscher

Merck III (Rohr B) besteht. Jedes der beiden Rohre ist unten durch eine Glassinterplatte abgeschlossen. Darüber befinden sich einige Glaskugeln, um ein Zusetzen der Glassinterplatte zu verhindern. Nach etwa fünfmaliger Benutzung muß die Apparatur auseinandergenommen werden und der Kationenaustauscher mit etwa 50 ml 2 n Salzsäure ausgewaschen werden. Dann wird Wasser solange nachgegeben, bis das abfließende Wasser chlorfrei geworden ist. Durch den Anionenaustauscher läßt man zunächst 50 ml 2 n Natronlauge fließen, wäscht ihn mit Wasser laugenfrei und lädt mit 50 ml 5%iger Ameisensäure wieder auf. Mit Wasser wird danach bis zur schwach sauren Reaktion nachgewaschen.

2. Reagentien. 40%ige Natriumcitratlösung, Mannit, 0,2%ige Methylrotlösung in 60%igem Äthylalkohol, 1%ige Phenolphthaleinlösung in Äthylalkohol, Tashiro-Indicator: 100 ml 0,03%ige alkoholische Lösung von Methylrot werden mit 15 ml 0,1%iger Methylenblaulösung vermischt.

3. Arbeitsvorschrift. 10 g Düngemittel werden mit etwa 500 ml Wasser eine Stunde im Stohmann-Kolben geschüttelt, aufgefüllt und durch ein Filter (gegebenenfalls Doppelfilter) filtriert. Vom Filtrat werden 100 ml abpipettiert und in die Kugel des Kationenaustauschers gegeben. Dann öffnet man die Hähne und reguliert die Tropfgeschwindigkeit so, daß oben und unten die gleichen Flüssigkeitsmengen abfließen. Die langsam durchlaufende Lösung wird in einem 500 ml-Meßkolben aufgefangen und mit kleinen Portionen (50 ml) dest. Wasser nachgewaschen. Zum Schluß wird zur Marke aufgefüllt. Die Austauschersubstanzen müssen während des Durchflusses der Lösung und auch nachher dauernd $^1/_2$—1 cm mit Flüssigkeit bedeckt sein.

In ein 400 ml-Becherglas werden 100 ml (= 0,4 g Düngemittel) abpipettiert, mit 2 Tropfen Methylrot- oder Tashiro-Indicatorlösung versetzt und mit verd. Natronlauge bis zum Farbumschlag titriert. Man fügt 10 ml Natriumcitratlösung und einige Tropfen Phenolphthaleinlösung zu und neutralisiert mit verd. Natronlauge bis die rote Farbe eben auftritt. Nach Zugabe von 1 g Mannit wird nun 0,1 n Natronlauge bis zur Rotfärbung zufließen gelassen, die auch nach 3 min und nochmaligem Mannitzusatz bestehen bleiben muß.

Berechnung: Prozent Bor = ml 0,1 n Natronlauge · 0,2703.

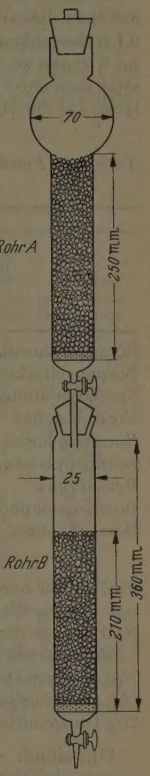


Abb. 1
Vereinfachte Austauscherapparatur nach Schütz

Vereinfachte potentiometrische Titrationsmethode nach Taylor

Unter Berücksichtigung der S. 244 angegebenen Vereinfachungen verfährt man wie folgt:

5 g Düngemittel (20 g bei Düngemitteln mit weniger als 0,1% Bor) werden im 500 ml-Stohmann-Kolben mit etwa 450 ml dest. Wasser eine Stunde geschüttelt, aufgefüllt und durch ein Filter (Schl. & Sch. Nr. 5691) filtriert. In manchen Fällen empfiehlt es sich, zwei Filter zu verwenden, da nicht alle Düngemittellösungen klar filtrieren. — Das Filtrat wird nun sofort potentiometrisch titriert (p_H-Meter Typ 11/12 der Fa. L. Pusl, München oder p_H-Acidometer von Dr. B. Lange und Glaselektrode Typ 201-NS/Kalomelelektrode Typ 303 der Fa. Dr. W. Ingold, Frankfurt a. M.). Um hierbei mit höchstens 10 ml 0,02 n Natronlauge auszukommen,

sollen die in der Titrationslösung vorhandenen Bormengen zwischen 0,5 und 1,5 mg liegen. Dies wird mit folgenden Filtratmengen erreicht: 25 ml bei einem Düngemittel mit mehr als 0,5% Bor, 50 ml bei 0,1—0,5% Bor und 100 ml bei einem Borgehalt von weniger als 0,1%.

In einem 250 ml-Becherglas ergänzt man das abpipettierte Flüssigkeitsvolumen auf etwa 100 ml und stellt auf p_H 6 ein. Ein saures Düngemittel erfordert hierzu 0,1 n Natronlauge, zu einem alkalischen Düngemittel gibt man 0,1 n Salzsäure. Um p_H 6 genau zu erreichen, arbeitet man gegen Ende mit 0,02 n Lösungen. Darauf setzt man unter kräftigem Umrühren 5 g Mannit zu und titriert mit 0,02 n Natronlauge aus der Mikrobürette auf p_H 6 zurück. Zur Kontrolle, ob alles Bor erfaßt ist,

Tabelle 3. *Potentiometrische Bortitration nach Erhitzen bzw. ohne Erhitzen der Düngemittellösung bei verschiedenen p_H-Werten*

Düngemittel	p_H 6		p_H 8
	Bor ohne Erhitzen der Lösung in Prozent 1	Bor mit Erhitzen der Lösung in Prozent 2	Bor mit Erhitzen der Lösung in Prozent 3
Borsuperphosphat	0,59	0,56	0,56
Borphosphatkali	0,21	0,22	0,23
Spezialvolldünger Hoechst	0,096	0,090	0,092
Nordphosphat	0,007	0,008	0,008
Bornitrophoska, rot	0,23	0,22	0,22
Bornitrophoska, blau	0,23	0,23	0,24
Borkampka	0,26	0,26	0,26
Borrhenaniaphosphat	0,58	0,61	0,61
Borrhekaphos	0,16	0,16	0,16

wird zu der austitrierten Lösung nochmals 1 g Mannit zugegeben. Hierdurch darf sich der p_H-Wert nur unwesentlich ändern, andernfalls ist die jetzt verbrauchte Natronlauge der ersten Titration zuzurechnen.

Formeln zur Berechnung des Borgehaltes:

5 g Düngemittel und 25 ml Lösung: Prozent Bor = ml 0,02 n Natronlauge · 0,08656,
5 g Düngemittel und 50 ml Lösung: Prozent Bor = ml 0,02 n Natronlauge · 0,04328,
20 g Düngemittel und 100 ml Lösung: Prozent Bor = ml 0,02 n Natronlauge · 0,00541.

Um sicher zu sein, daß diese Vereinfachung der Taylorschen Methode bei den 9 hier untersuchten Düngemitteln richtige Ergebnisse liefert, wurden die folgenden Versuchsreihen 1. bis 3. durchgeführt. Diese lehnen sich im wesentlichen an die Vorschriften von Taylor an und unterscheiden sich jeweils nur durch kleinere Veränderungen, auf die nachstehend besonders verwiesen wird. Bei Versuchsreihe 4 wurde eine bekannte Bormenge den Düngemittellösungen zugesetzt und die Bestimmung nach der vereinfachten potentiometrischen Methode ausgeführt.

1. Beseitigung von Kohlendioxyd durch Aufkochen vor der Titration. Es ist gleichgültig, ob die auf p_H 6 eingestellte Düngemittellösung 5 min aufgekocht oder sofort nach Mannitzugabe titriert wird. In beiden Fällen

ergeben sich bei allen hier untersuchten Düngemitteln übereinstimmende Resultate (vgl. Tab. 3, Spalte 1 und 2).

2. Veränderungen des p_H-Wertes vor Mannitzugabe. In der Literatur werden p_H-Werte zwischen 6,3 und 7,6 angegeben. Wie Tab. 3 in den Spalten 2 und 3 zeigt, treten bei p_H-Werten von 6 oder 8 keine wesentlichen Unterschiede in den Ergebnissen auf. Man hat lediglich darauf zu achten, daß nach Mannitzugabe wieder genau auf den vorher eingestellten p_H-Wert zurücktitriert wird.

Tabelle 4. *Potentiometrische Bestimmung von Bor, das in Form bekannter Borsäuremengen Bordüngern zugesetzt wurde*

Düngemittel	Bor in angewandter Düngerlösung in mg	Zugesetzte Bormenge in mg	Gesamtbor in mg	p_H 6 Wiedergefundenes Gesamtbor in mg	p_H 8 Wiedergefundenes Gesamtbor in mg
Borsuperphosphat	6,20	2,0	8,20	8,18	8,30
Borphosphatkali	2,24	2,0	4,24	4,29	4,31
Spezialvolldünger Hoechst Blaukorn	0,86	2,0	2,86	2,74	2,80
Nordphosphat	0,08	2,0	2,08	1,89	1,91
Bornitrophoska, rot . . .	2,21	2,0	4,21	4,13	4,24
Bornitrophoska, blau . .	2,28	2,0	4,28	4,23	4,25
Borkampka	2,59	2,0	4,59	4,45	4,61
Borrhenaniaphosphat . .	3,05	2,0	5,05	4,92	4,98
Borrhekaphos	1,64	2,0	3,64	3,50	3,52

3. Entfernung der Phosphorsäure durch Austauscher. Vergleichsweise wurden in einer Versuchsreihe die Phosphorsäure und andere Ionen durch die Austauscher Dowex 50 und Merck III entfernt (vgl. S. 247) und das Bor im Eluat elektrometrisch titriert.

Wir schüttelten 10 g Düngemittel (Borgehalt bis 0,3%) im 500 ml-Stohmann-Kolben 1 Std mit 450 ml Wasser, füllten auf und filtrierten durch ein Doppelfilter (Schl. & Sch. 5691). Vom Filtrat gaben wir 100 ml in den Austauscher, fingen in einem 500 ml-Stohmann-Kolben wieder auf und spülten mit Wasser bis zur Marke nach. Von dieser Lösung wurden 100 ml (= 0,4 g Düngemittel) potentiometrisch titriert (Ergebnisse vgl. Tab. 1, Spalte 2 [S. 242]).

Berechnung: Prozent Bor = ml 0,02 n Natronlauge · 0,0541.

4. Wiederauffinden einer zu wäßriger Düngemittellösung zugegebenen Bormenge. Ein Zusatz von 2 mg Bor in Form von Borsäure zur wäßrigen Ausschüttelung der hier untersuchten Düngemittel konnte bei p_H 6 und p_H 8 in allen Fällen quantitativ wiedergefunden werden (vgl. Tab. 4).

Zusammenfassung

In neun borhaltigen Handelsdüngemitteln, besonders in Mischdüngern, wurde vergleichsweise nach verschiedenen Methoden der Borgehalt ermittelt. Als besonders geeignet für eine schnelle und genaue Boranalyse erwies sich neben der Austauschermethode das potentiometrische Verfahren, bei dem gezeigt werden konnte, daß Kohlendioxyd und Phosphationen nicht, wie bisher angenommen, vor der Titration entfernt werden müssen. Im Gegensatz zu visuellen Titrationsmethoden stören auch Farbstoffzusätze der Düngemittel bei der potentiometrischen Titration nicht. Sie ist, verglichen mit der Destillationsmethode nach Roth, einfacher durchzuführen und erfordert einen geringeren Zeitaufwand.

Der Verfasser dankt Herrn Dr. Glück (Chem. Fabrik Kalk) für Hinweise auf neuere potentiometrische Methoden der amerikanischen Literatur und für die Ausführung der röntgenographischen Analyse. Desgleichen sei auch Herrn W. Hendgen für zuverlässige Mitarbeit bei der praktischen Ausführung der Vergleichsanalysen herzlich gedankt.

Literatur

[1] Berry, R. C.: J. Assoc. off. agric. Chemists **36**, 623 (1953). — [2] Roth, H., u. W. Beck: diese Z. **141**, 404 (1954). — [3] Schütz, E.: Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **44**, 213 (1953); vgl. diese Z. **142**, 130 (1954). — [4] Taylor, D. S.: J. Assoc. off. agric. Chemists **33**, 132 (1950). — [5] Wiele, H.: diese Z. **151**, 270 (1956).

Dr. Kurt Lang, Landw. Untersuchungs- u. Forschungsanstalt der Landw.-Kammer Rhld., Bonn, Weberstr. 61

Aus dem Institut für Chemie der Landwirtschaftlichen Universität Budapest

Bemerkungen zu bromatometrischen Messungen. IV*

Volumetrische Bestimmung der Hexacyanoferrat(II)-Ionen mit Kaliumbromat-Maßlösung

Von

E. Sugár und L. Szekeres

(Eingegangen am 27. März 1958)

Für die volumetrische Bestimmung von Kaliumhexacyanoferrat(II) kommen hauptsächlich Oxydations-Reduktionsverfahren in Betracht. Entweder bestimmt man durch direkte Titration die zur Überführung in Hexacyanoferrat(III) notwendige Menge Oxydationsmittel[2–4], oder man gibt ein Oxydationsmittel (wie z. B. $KMnO_4$) im Überschuß zur Hexacyanoferrat(II)-lösung und bestimmt nach selektiver Reduktion des überschüssigen Oxydationsmittels das Hexacyanoferrat(III) in bekannter Art jodometrisch[1].

* Teil III: Vgl. diese Z. **163**, 32 (1958).

Wir fanden, daß sich außer den bisher gebräuchlichen Oxydationsmitteln auch Bromat oder Brom als Oxydationsmittel für Hexacyanoferrat(II) eignen, da sie dieses in gewissen Grenzen der Salzsäurekonzentration mit befriedigender Geschwindigkeit in Hexacyanoferrat(III) überführen. Man kann mit Kaliumbromat-Maßlösung direkt titrieren. Als Indicator verwenden wir wie in früheren Arbeiten[5,6] Jodstärke. Sie ist ein reversibler Indicator. Wenn während der Titration elementares Brom frei wird, verschwindet die blaue Farbe der Jodstärke infolge Bildung von Jodmonobromid. In stark salzsaurem Medium kann die Oxydation von Jod bis zu Jodat weitergehen: $J_2 + 2\ HBrO_3 = 2\ HJO_3 + Br_2$, wodurch ebenfalls Entfärbung der Jodstärke eintritt.

Da die Jod-Bromatreaktion in stark salzsaurem Medium viel stärker beschleunigt wird, als die sich zwischen Hexacyanoferrat(II)- und Bromationen bzw. Bromat- und Bromidionen abspielende Reaktion (unter der Annahme, daß die Reaktion zwischen Hexacyanoferrat(II)-ionen und elementarem Brom momentan oder mindestens sehr schnell verläuft), verschwindet in einem stark salzsauren Medium die blaue Farbe des Indicators schon bei Beginn der Titration und kehrt nur außerordentlich langsam zurück. Daher kann die Titration von $[Fe(CN)_6]^{4-}$-ionen mit einer $KBrO_3$-Maßlösung unter Anwendung von Jodstärke als Indicator nur in schwächer saurer Lösung durchgeführt werden, am besten bei einer Salzsäurekonzentration von ungefähr 0,55 n bis 0,60 n. Bei dieser Salzsäurekonzentration bekommt man sehr genaue Resultate, wenn man die Maßlösung tropfenweise in dem üblichen Tempo zugibt. Die Farbänderung des Indicators ist dann außerordentlich gut zu erkennen.

Im Verlauf der Titration wird die ursprünglich blaue Lösung erst grünlichblau und unmittelbar vor dem Endpunkt orange. Auf Einwirkung von weiteren 1—2 Tropfen Maßlösung beobachtet man einen Farbumschlag nach Lichtgrün.

Unsere Messungen wurden durch die bekannte Titration mit Cer(IV)-sulfatlösung unter Verwendung von Ferroin als Indicator überprüft[3]. Die Ergebnisse beider Methoden zeigten innerhalb der Fehlergrenzen eine gute Übereinstimmung.

Bei der Titration von je 10 ml einer ungefähr 0,1 n $K_4[Fe(CN)_6]$-Lösung wurde als Durchschnittswert von mehrfach wiederholten Titrationsserien von je 10 Beobachtungen ein Verbrauch von 10,25 ml 0,1 n $KBrO_3$-Lösung gefunden, während der berechnete Verbrauch auf Grund der Ergebnisse der cerimetrischen Kontrolle 10,22 ml 0,1 n $KBrO_3$-Lösung betrug.

Arbeitsvorschrift. 10 ml der zu untersuchenden, ungefähr 0,1 n Kaliumhexacyanoferrat(II)-lösung werden im Titrierkolben mit 15 ml 1 n Salzsäure angesäuert. Dann setzt man 1—2 ml Stärkelösung und 1 Tropfen einer 0,1 n alkal. Jodlösung zu und titriert die blau gewordene Lösung mit einer 0,1 n $KBrO_3$-

Lösung mit der üblichen Geschwindigkeit tropfenweise unter ständigem Umschwenken, bis nach den Übergangsfarben von Bläulichgrün und Orange auf Einwirkung des letzten Tropfens ein Farbumschlag nach Lichtgrün erfolgt. Der Endpunkt der Titration ist erst dann erreicht, wenn die Färbung 2 min bestehen bleibt. Verändert sich die Farbe noch weiter, so muß man die Titration bei einer niedrigeren Salzsäurekonzentration wiederholen.

Zusammenfassung

Hexacyanoferrat(II)-ionen können in einem ungefähr 0.6 n salzsauren Medium mit einer Kaliumbromat-Maßlösung verläßlich titriert werden. Die Verfasser verwenden Jodstärke als Indicator.

Literatur

[1] Erdey, L.: Bevezetés a kémiai analizisbe II. (Einleitung in die chemische Analyse II.) S. 211—212. Budapest 1947 (ungarisch). — [2] de Haen, E.: Liebigs Ann. Chem. **90**, 160 (1854). — [3] Kolthoff, I. M., and E. B. Sandell: Textbook of Quantitative Inorganic Analysis. S. 583. New York: The Macmillan Co. 1952. — [4] Singh, B., and A. Singh: J. Indian. chem. Soc. **30**, 143 (1953); vgl. diese Z. **143**, 123 (1954). — [5] Szekeres, L., E. Sugár u. É. Pap: Magyar Kémiai Folyóirat **63**, 264 (1957); vgl. diese Z. **162**, 205 (1958). — [6] Szekeres, L., E. Sugár u. É. Pap: diese Z. **159**, 418 (1957/58).

Prof. Dr. L. Szekeres, Budapest VII., Peterdy u. 12.
Dr. E. Sugár-Novák, Budapest VIII., Kisfaludy u. 28/a

Aus dem Agrikulturchemischen Institut der Universität Bonn

Die flammenphotometrische Strontiumbestimmung in Gegenwart von Ca, Ba, Mg und Y für agrikulturchemische Zwecke in Bodenauszügen und Pflanzenaschen

Von
H. Kick

(Eingegangen am 18. April 1958)

Die Trennung kleiner Mengen Strontium von Calcium und Barium, insbesondere wenn wenig Strontium neben viel Barium oder Calcium bestimmt werden soll, ist nach den üblichen Fällungsmethoden der analytischen Chemie (Fresenius-Jander[2]) langwierig und oft unbefriedigend. Sr wie auch die anderen Erdalkalien werden leicht in der Flamme angeregt und sind daher auch in kleinen Mengen spektralanalytisch gut nachweisbar. Am empfindlichsten und für die Flammenphotometrie wohl am besten geeignet ist neben einigen anderen Banden

und Linien die Sr-Linie bei 4607,5 Å. Je nach Empfindlichkeit der Meßeinrichtung sind bei dieser Wellenlänge wenige Zehntel Milligramme Sr/l noch recht gut und genau genug zu erfassen[3,5,14].

Wir benutzen zur Flammenphotometrie eine selbstzusammengestellte Apparatur, die an anderer Stelle genauer beschrieben ist[6,8]. Ihre Hauptteile sind: Prismenmonochromator M4 der Fa. C. Zeiss, Oberkochen, ein Multiplier mit Photokathode Typ VpJ 11 tp69 mit Netzanschlußgerät der Fa. Georg Maurer, Neuffen, sowie ein hochempfindliches Spiegelgalvanometer (Empfindlichkeit $0{,}02 \cdot 10^{-9}$ A) mit dem der

Tabelle 1. *Emission des Strontiums in Gegenwart von Ca, Ba und Y* $\lambda = 4607$ Å, effekt. Bandbreite = 3,2 Å, Galvanometerausschläge in Millimetern (Spaltbreite des M4 = 0,04) Verstärkung 6

Zusatz	0,0	0,5	1,0	2,5	5,0	7,5	10,0 mg SrO/l
	Galvanometerausschläge in Millimetern						
ohne Zusatz	0	8	16	44	94	150	200
50 mg/l CaO	0	12	22	55	110	168	222
100 mg/l CaO	0	12,5	23	58	111	170	224
150 mg/l CaO	0	13,5	25	60	115	171	227
200 mg/l CaO	0	16,0	27	63	116	172	233
300 mg/l CaO	3	17	29	65	118	173	234
500 mg/l CaO	5	19	31	66	123	178	235
750 mg/l CaO	10	21	33	67	124	179	237
1000 mg/l CaO	13	24	36	70	125	181	238
1500 mg/l CaO	20	31	43	75	129	185	245
0,5 mg/l BaO	0	8	16	46	96	—	200
1,0 mg/l BaO	0	10	17	49	98	—	203
10,0 mg/l BaO	0	11	20	51	107	—	220
50,0 mg/l BaO	0	12	23	62	121	—	250
100,0 mg/l BaO	0	12	25	65	128	—	255
1,0 mg/l MgO	0	12	25	—	136	—	280
5 mg/l Y_2O_3	0	—	17	—	—	—	200
100 mgl/ Y_2O_3	0	—	18	—	—	—	210
200 mg/l Y_2O_3	0	—	20	—	—	—	215

Photostrom des Multipliers gemessen wird. Im allgemeinen genügt die Acetylen-Luftflamme, die Acetylen-Sauerstoffflamme erhöht zwar noch die Empfindlichkeit aber gleichzeitig auch die Störung durch andere Elemente, vor allem Ca, Ba, Mg und Y, die bei der Wellenlänge 4607 Å die Emission des Strontiums verstärken (Tab. 1).

Auf optischem Wege kann diese Verstärkung z. B. durch bessere Trennung der Linien nicht verhindert werden, da sie auf gegenseitiger Anregung beruht. Mg, Ba und Y jeweils für sich allein rufen bei der Sr-Linie 6407 Å in den Mengen, mit denen man rechnen kann, keine wesentliche Emission hervor, dagegen emittiert das Calcium (Tab. 1). Kommen Mg, Ba, Ca und Y mit Sr zusammen vor, so wird die Emission nicht additiv sondern progressiv verstärkt.

Das Yttrium verstärkt die Sr-Emission wesentlich weniger als Ca, Ba und Mg. Auch die Ca-Emission auf der Sr-Linie wird in Gegenwart von Yttrium geringfügig erhöht, aber erst bei Yttriumkonzentrationen, die bei agrikulturchemischen Untersuchungen kaum vorkommen dürften. Die nötige Korrektur der Sr-Emission in Gegenwart von Ba und Ca wird noch dadurch erschwert, daß die Sr-Emission in Gegenwart von Ca und Ba sich nicht additiv aus den Einzelemissionen auf der Sr-Linie zusammensetzt, sondern ebenfalls progressiv ist. Man wird daher am besten größere Bariummengen durch Ausfällung als Bariumchromat entfernen.

Diese Fällung, die Barium einwandfrei von den übrigen Erdalkalien trennt, ist sehr einfach durchzuführen und unter Umständen mit der Entfernung der Fe-, Al- und PO_4-Ionen zu koppeln. Man neutralisiert die Lösung mit NH_4OH genau gegen

Tabelle 2. *Strontiumemission nach Entfernung von Barium als $BaCrO_4$.* $\lambda = 4607$ Å; effekt. Bandbreite = 3,2 Å

mg/l SrO	Galvanometerausschläge in mm				
	ohne Fällungsreagens	mit Fällungsreagens	+ 2,5 mg/l BaO	10 mg/l BaO	50 mg/l BaO
0,5	8	15	15	15	15
1,0	16	26	26	26	26
2,5	44	63	60	60	59
5,0	94	113	115	115	112
10,0	200	226	226	230	226

Methylrot. Zu dieser Lösung, die bis zu 300 mg CaO enthalten kann, fügt man 10 ml 40%ige Ammoniumacetatlösung und 10 ml 0,1 n Ammoniumdichromatlösung, füllt auf ein bestimmtes Volumen auf (100 ml), läßt über Nacht stehen und benutzt das Filtrat zur Messung.

Vergleicht man die Werte der Tab. 2 mit denen der Tab. 1, so zeigt sich, daß auch größere Mengen Ba von Sr ausreichend getrennt werden können und die Sr-Emission nicht mehr beeinflussen. Allerdings erhöht das anwesende überschüssige Ammoniumdichromat die Sr-Emission etwas (Tab. 2). Die Korrektur der Sr-Emission beschränkt sich jetzt nur noch auf den Einfluß von Ca, Mg und gegebenenfalls Y. Aus Tab. 1 erkennt man, daß die Sr-Emission bei steigendem Ca-Gehalt zunimmt, also nicht additiv ist, und zwar ist bei engem Ca/Sr-Verhältnis die Verstärkung größer als bei weitem Verhältnis. Man erhält bei graphischer Darstellung im Bereich von 0—10 mg/l SrO eine Schar sehr gestreckt, fast als Gerade verlaufender Kurven. Je weiter das Ca/Sr-Verhältnis ist, um so mehr weichen die Kurven von den Werten für die Ca-freien Sr-Eichlösungen ab.

In Böden und Pflanzenaschen kommen Ca und Mg stets in größeren Mengen neben dem Strontium vor; man wird ungefähr mit einem SrO : CaO-Gewichtsverhältnis von 1 : 200 rechnen können. Störungen durch Alkalimetalle, sofern sie eine Rolle spielen, sind leicht zu beseitigen,

da Ca, Ba und Sr durch Oxalatfällung abgetrennt werden können. Fe, Al, PO_4-Ionen stören bei der Sr-Bestimmung in ähnlicher Weise wie bei der Ca-Bestimmung, indem die Emission abgeschwächt wird, besonders stark durch das Aluminium[1,9]. Man entfernt daher diese Ionen am besten aus der Meßlösung. Die Methoden dazu sind die gleichen, die auch bei der flammenphotometrischen Ca-Bestimmung[4,7] benutzt werden.

Die Entfernung der Fe-, Al- und PO_4-Ionen durch Ausfällung als Hydroxyd und Eisen- bzw. Aluminiumphosphat aus der Meßlösung ist aber nur dann befriedigend, wenn wenig Sesquioxyde und Phosphate vorhanden sind. Hat man nur sehr geringe Sr-Mengen neben viel Ca zu bestimmen und müssen größere Sesquioxyd- und Phosphatmengen z. B. in Salzsäureauszügen von Böden abgetrennt werden, so können Sr und

Tabelle 3. *Fällung von Strontium als Oxalat in schwach essigsaurer Lösung in Gegenwart von NH_4Cl und von Ca und Mg.*
Fällungsvolumen 200 ml, Ausschläge des Galvanometers in Millimetern

mg/l SrO	ohne CaO	2000 mg/l CaO*	2000 mg/l CaO + 150 mg/l MgO	2000 mg/l CaO + 500 mg/l MgO
0,0	0	16	16	16
0,5	0	26	27	26
1,0	0	37	38	39
5,0	0	112	114	115
10,0	0	212	214	213
50,0	0	über 1000		

* Der gelöste Niederschlag wurde zu 100 ml verdünnt und dann gemessen.

Ca im Sesquioxyd-Phosphat-Niederschlag mitgerissen werden. Auch das wiederholte Umfällen des Niederschlags hilft dann nicht immer. Hier fällt man am besten Sr und Ca in Anlehnung an eine Vorschrift von Oelschläger[11] als Oxalate und verwendet den Oxalatniederschlag nach Lösung in Salzsäure zu den flammenphotometrischen Messungen. Ba fällt als Oxalat nur sehr unvollständig aus. Das Magnesium bleibt in Lösung und findet sich in störenden Mengen nicht mehr im Niederschlag (Tab. 3). Die Fällung kleiner Mengen Strontium gelingt im allgemeinen nur in Anwesenheit größerer Mengen Calcium. Das Strontiumoxalat wird durch das ausfallende Calciumoxalat vollständig mitgerissen[10,13].

Aus calciumfreier Lösung werden geringe Strontiummengen in Gegenwart von Ammoniumchlorid und Ammonacetat nicht mehr ausgefällt, da diese Salze ebenso wie die Alkalichloride und -nitrate die Löslichkeit des Strontiumoxalats erhöhen. Die Sr-Konzentration genügt dann nicht mehr, um das Löslichkeitsprodukt des Strontiumoxalats zu erreichen ($5 \cdot 10^{-8}$). Den Eichlösungen müssen die gleichen Mengen an Fällungsreagentien zugesetzt werden, wie den eigentlichen Analysenlösungen, auch müssen sie den gleichen Arbeitsgang durchlaufen.

Mißt man die Ca- und Sr-Emission in Gegenwart des Oxalations, so wird die Emission des Calciums und gleichzeitig auch die durch Ca erhöhte Sr-Emission herabgedrückt. Das Oxalation dämpft nämlich die Calciumemission auch bei 4227 Å beträchtlich, wie folgende Werte zeigen:

Ca-Salz	50	100	200	300	400	500	1000	1500 mg/l CaO	
$CaCl_2$	35	60	100	130	154	173	246	300	mm Ausschlag d.
$Ca(OOC)_2$	28	50	82	107	123	140	192	235	Galvanometers

Je höher die Ca-Konzentration ist, um so mehr klaffen beide Werte auseinander, das Verhältnis der Werte bleibt aber annähernd konstant, bei sehr niedrigen Ca-Konzentrationen fallen die Werte mehr und mehr zusammen. Deswegen unterscheidet sich nach Ausfällung des Ca und Sr

Tabelle 4. *Emission von Strontium nach Fällung als Oxalat in Gegenwart von Ca und Ba*
Verstärkung 6. Eff. Bandbreite 3 Å. Galvanometerausschläge in Millimetern

mg/l SrO	ohne Ca	100 mg/l, CaO	500 mg/l, CaO	1000 mg/l, CaO	2000 mg/l, CaO
0,5	8	8	13	19	24
1,0	16	16	20	28	33
5,0	96	96	100	104	112
10,0	200	200	204	212	222

Verstärkung 7. Eff. Bandbreite 3 Å

mg/l SrO	1000 mg/l CaO			
	ohne BaO	10 mg/l BaO	50 mg/l BaO	100 mg/l BaO
0,1	20	20	20	20
0,5	35	35	35	35
1,0	57	57	57	57
2,0	100	100	100	100

als Oxalate die Eichkurve (Tab. 5) für Sr von den Werten der Tab. 1, die mit den entsprechenden Chloriden gewonnen sind. Auch beim Oxalat erhält man eine Schar praktisch als Gerade parallel laufender Kurven (Tab. 4).

Das Barium stört nach der Oxalatfällung mit Ca zusammen nicht mehr, da auch seine Emission in Gegenwart des Oxalations stark abgeschwächt wird. Die bei Chloriden festgestellte Erhöhung der Sr-Emission bei 4607 Å (Tab. 1) entfällt daher bei den praktisch vorkommenden Ba-Konzentrationen (Tab. 4).

Die *Calciumbestimmung* bei 4226,7 Å wird durch Y und Sr bei den vorkommenden Mengen in der Acetylen-Luftflamme nicht beeinflußt. Selbst 5fache Überschüsse an SrO gegenüber CaO wären zulässig. So große

Sr-Überschüsse kommen aber in landwirtschaftlich bedeutsamen Stoffen nicht vor. Bei 4216 Å liegt zwar eine Sr-Linie, da aber bei unserem Flammenphotometer mit einer effektiven Bandbreite von nur 3 Å gemessen wird, ist ihr Einfluß gering. Von den Alkalien könnten größere Rubidiummengen stören, aber ihr Vorkommen ist wenig wahrscheinlich. Eine Störung durch Alkalimetalle kann selbstverständlich durch die Oxalatfällung von Ca und Sr ausgeschaltet werden. Die *Yttriumbestimmung* bei 4677 Å, die bei vergleichbaren Bedingungen, d. h. mit ähnlicher

Tabelle 5. *Emission von Y, Sr und Ca bei der Y-Linie 4674* Å.
Effekt. Bandbreite 3,2 Å. Verstärkung wie bei der Sr-Messung. Galvanometerausschlag in Millimetern

Zusatz \ mg/l Y_2O_3	0	5	10	20	30	40	50	100	150	200
ohne Sr	19	20	21	22	23	24	25,5	31	37	42
1 mg/l SrO	19	20	21	—	—	—	25,5	31	37	42
10 mg/l SrO	20	20	21	—	—	—	25	30,5	36,5	42,5

Zusatz \ mg CaO/l	0	50	100	200	300	400	500	1000	1500
20 mg/l Y_2O_3 O	19	19	19	19	20	20	21	27,5	30
	20	—	20	20,5	22	23	25	29	31

Spaltöffnung des Monochromators und ähnlicher Verstärkung des Photostromes sowie gleicher Flamme, bezogen auf gleiche Gewichtsmengen an SrO und Y_2O_3 um das 200fache unempfindlicher ist, wird durch größere Sr-Mengen etwas gestört (Tab. 5). Eine um das 10fache höhere Empfindlichkeit der Y-Bestimmung erhält man bei 6000 Å, hier stört auch Sr weniger, dagegen das Ca sehr stark, so daß diese Wellenlänge ungeeignet ist.

Wie aus Tab. 5 zu erkennen ist, kann bei der Y-Bestimmung die Sr-Einwirkung vernachlässigt werden, dagegen muß das Ca berücksichtigt werden, obwohl auch hier die Störungen verhältnismäßig gering sind. Sie können als additiv angesehen werden. Im übrigen zeigen die Werte der Tab. 1, daß erst bei Y_2O_3-Gehalten, die ein Vielfaches des SrO-Gehaltes betragen, die Sr-Emission bei der Linie 4607 Å durch Y verstärkt wird.

Arbeitsvorschrift für die Strontiumbestimmung

Die salzsaure Sr-haltige Lösung, die in 150—200 ml etwa 50—200 mg CaO enthalten kann —, man muß mit CaO/SrO-Gewichtsverhältnissen von 200 : 1 rechnen — wird mit 5 ml 25%iger NH_4Cl-Lösung, 10 ml 30%iger Citronensäure und 2—3 Tropfen Methylrotlösung versetzt. Es wird konz. Ammoniak zugesetzt, bis die Farbe eben gelb wird. Bildet sich ein Niederschlag, so muß mehr Citronensäure zugefügt werden. Danach wird mit Essigsäure (1 : 4 verdünnt) angesäuert und dann mit reichlichem Überschuß an Ammoniumoxalat in der Kälte gefällt. Es genügen 30 ml gesättigte Ammoniumoxalatlösung.

Man läßt über Nacht in der Wärme bei 98° C stehen, filtriert danach den Niederschlag ab und wäscht mit einer verdünnten Fällungslösung nach. Das Filter mit dem Niederschlag wird in einem Becherglas mit 30 ml Salzsäure (1 : 2) gelöst. Man filtriert in einen 100 ml-Kolben, füllt zur Marke auf und mißt die Ca-Emission bei $\lambda = 4221$ Å und die Sr-Emission bei $\lambda = 4607$ Å. Die Ca-Konzentration wird aus einer Eichkurve abgelesen, die man durch Fällung mit Ammoniumoxalat aus $CaCl_2$ unter den beschriebenen Bedingungen hergestellt hat. Die Sr-Gehalte werden Eichkurven entnommen, die man mit Strontiumlösungen von bekanntem Gehalt in Gegenwart wechselnder Mengen Calcium gewonnen hat.

Tabelle 6. *Eichwerte für die Sr-Bestimmung.*
Galvanometerausschläge in Millimetern

mg SrO/l	ohne Ca	+ 600 mg CaO/l	+ 1000 mg CaO/l	+ 2000 mg CaO/l
0,1	4,5	15	20	30
0,2	8,5	—	—	—
0,5	19	29	35	45
1,0	40	53	57	70
2,0	80	95	100	108

Die Werte der Tab. 6 ergeben graphisch dargestellt praktisch eine Gerade. Bezeichnet man den Galvanometerausschlag in Millimetern mit y, die Anzahl Milligramme SrO/l mit x, so lassen sich aus den Werten der Tab. 6 nach der Methode der kleinsten Quadrate folgende Gleichungen aufstellen:

$$y\,(\quad 0 \text{ mg CaO/l}) = 39{,}84 \cdot x + \quad 0{,}11$$
$$y\,(\ 600 \text{ mg CaO/l}) = 42{,}67 \cdot x + \quad 9{,}59$$
$$y\,(1000 \text{ mg CaO/l}) = 42{,}42 \cdot x + 14{,}81$$
$$y\,(2000 \text{ mg CaO/l}) = 41{,}48 \cdot x + 25{,}91.$$

Der Steigungsfaktor ($\varnothing$ 42,19) ist für die calciumhaltigen Lösungen konstant. Der Abstand der parallel laufenden Geraden läßt sich aus der CaO-Konzentration errechnen, nämlich 0,116 · mg CaO/l. Löst man nach x auf, so erhält man

$$x = \frac{y - 0{,}0116 \cdot \text{mg CaO/l}}{42{,}19}$$
$$x = 0{,}0237\,(y - 0{,}0116 \cdot \text{mg CaO/l}) = \text{mg SrO/l}.$$

In 3 Düngerkalken und 4 Böden wurde das Strontium im Salzsäureauszug (Dichte der Salzsäure D 1,15) nach diesem Verfahren bestimmt (Tab. 7). Einwage: HCl = 1 : 10.

Man kann die Berechnung einer Gleichung auch vermeiden, indem man eine SrO-Eichkurve unter Zusatz von 2000 mg/l CaO aufstellt, z. B. Tab. 6, letzte Spalte. In diesem Fall wird zuerst die Calciumkonzentration der Meßlösung in einem aliquoten Teil wie üblich bestimmt, danach nimmt man einen weiteren aliquoten Teil, der genau 2000 mg CaO/l entspricht und fällt mit Oxalat wie angegeben.

Schwierigkeiten macht die Sr-Bestimmung in sulfathaltigen Bodenauszügen oder Pflanzenaschen, sobald man zur Abscheidung der Kieselsäure die salzsaure Lösung eindampft. Ba und auch Sr bilden schwer

lösliche Sulfate, die auch durch starke Mineralsäuren nicht mehr oder nur schwer gelöst werden. Auch können im kieselsäurehaltigen Abdampfrückstand größere Mengen Erdalkali zurückgehalten werden.

Tabelle 7. *Strontiumbestimmung in Düngerkalken und Böden.*
Die Einwaagen von 200 mg (Kalke) bzw. 2000 mg (Böden) wurden zu 100 ml gelöst.
y = Millimeter Galvanometerausschlag, $\lambda = 4607$ Å

Untersuchter Stoff	mg CaO in der Einwaage	y			mg SrO je 100 g	Gew. CaO / Gew. SrO	Mol. Verh. CaO : SrO
1. kohlensaur. Düngekalk	111	20	21	20	8,7	6300	11700
2. Magnesiamergel	70	13	10	11	13,1	2660	4960
3. Hüttenkalk	88	50	48	50	58,1	760	1410
4. Rendzina	18	24	24	25	2,6	340	635
5. Braunerde, basengesätt.	38	55	53	51	5,8	325	605
6. Kalkreicher Löß*	110*	111	113	115	23,7	460	855
7. Lößlehm	9	20	21	20	2,3	195	362

* 1 g Einwaage.

Tabelle 8. *Bestimmung von Strontium in Gegenwart von 2000 mg CaO und von SO_4^{2-}-Ionen, die man a unmittelbar vor der Messung, b vor der Oxalatfällung als $(NH_4)_2SO_4$ zugesetzt hat. $\lambda = 4607$ Å.*
Galvanometerausschläge in Millimetern

	0,5 mg SrO/l		1,0 mg SrO/l		10 mg SrO/l	
	a	b	a	b	a	b
ohne SO_4	20	20	32	32	200	200
ohne SO_4 + NH_4 als NH_3	20	20	31	31	200	200
480 mg/l SO_4	20	20	32	31	200	190
960 mg/l SO_4	20	20	32	31	200	180

So haben wir z. B. in einer SO_4-haltigen salzsauren Eichlösung, in der Sr und Ca als Oxalate gefällt wurden, nicht mehr alles Sr wiedergefunden (Tab. 8).

Bei 10 mg SrO/l machte sich nach mehreren Stunden eine Trübung im gelösten Oxalatniederschlag bemerkbar, die wahrscheinlich aus $SrSO_4$ bestand. Auch die verschiedenen Pflanzenaschen zugesetzten SrO-Mengen konnten nicht mehr voll wiedergefunden werden.

Es muß also außer der Kieselsäure auch unlösliches Sulfat in den Aschen entfernt werden. Dies kann in Anlehnung an einen Vorschlag von E. Pungor u. E. É. Zapp[12] durch Abrauchen des mit Salzsäure ausgezogenen Aschenrückstandes oder der Asche selbst mit Jodwasserstoffsäure und HF geschehen.

Auf diese Weise wurde die einer Pflanzenasche zugefügte SrO-Menge sogar bei weiterem Zusatz von SO_4 über den schon von Natur aus vorhandenen SO_4-Gehalt hinaus vollständig wiedergefunden. Einer salzsauren Lösung der Asche von 40 g Gerstenstroh wurden 1 mg SrO zugefügt und in 100 ml Volumen die Ausschläge nach entsprechender Vorbereitung gemessen.

Da die zugefügte SrO-Menge voll wiedergefunden wurde, muß auch das ursprünglich vorhandene Sr richtig erfaßt worden sein.

Aschenlösung unbehandelt	Aschenlösung behandelt	Aschenlösung + 1 mg SrO behandelt
62 mm	118 mm	315, 310, 322 mm erwartet 318 mm.

Die Vorschrift für die flammenphotometrische Strontiumbestimmung in Pflanzenaschen lautet also:

Die zu untersuchende Pflanzenmasse soll im allgemeinen mindestens 100—200 mg CaO enthalten (bei hochempfindlichen Flammenphotometern genügen bereits 20 mg CaO). Man wird also im allgemeinen mit einer Einwaage von 40—50 g Tr. M. (= Trockenmasse) bei Getreidekorn mit Einwaagen bis zu 200 g und mehr rechnen müssen. Die Einwaage wird in einer großen Porzellanschale über der Flamme vorverascht und danach noch im Muffelofen bei ~ 500° C unter Zusatz von NH_4NO_3 1—2 Std weiter verascht. Man bringt die Asche mit etwas Wasser verlustlos in eine Platinschale, setzt 15 ml 45%ige Jodwasserstoffsäure und 15 ml Flußsäure zu, dampft auf dem Sandbad ein und wiederholt dies mit den gleichen Mengen HF und HJ noch einmal. Den trockenen Rückstand läßt man 1 Std bei 200° C stehen. Danach wird er mit 15 ml Salzsäure (1 : 2) aufgekocht, filtriert und mit etwas heißem Wasser nachgewaschen (Filtrat 1). Das Filter mit Rückstand wird noch einmal verascht und die Asche 2—3 mal mit je 6—8 ml Flußsäure abgeraucht, wieder eine Stunde bei 200° C stehengelassen, mit 15 ml Salzsäure (1 : 2) aufgenommen und wie beschrieben filtriert und nachgewaschen (Filtrat 2).

Filtrate 1 und 2 werden in einem 400 ml-Becherglas vereinigt und mit Wasser auf ein Volumen von etwa 200 ml gebracht. Man gibt 5 ml 25%ige NH_4Cl-Lösung zu, versetzt außerdem mit 10 ml 30%iger Citronensäurelösung und 2—3 Tropfen Methylrotlösung und neutralisiert mit Ammoniak bis zur Gelbfärbung. Dabei darf keine Trübung auftreten, oder es muß eine entstandene Trübung durch weiteren Citronensäurezusatz beseitigt werden. Danach säuert man mit Essigsäure bis zur rötlichen Farbe des Methylrots an und fällt Ca und Sr durch tropfenweise Zugabe von 30 ml kaltgesättigter Ammoniumoxalatlösung unter Umrühren. Man stellt das Becherglas für 3 Std in den auf 100° C erhitzten Trockenschrank und läßt möglichst noch über Nacht darin stehen. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit einer Lösung nachgewaschen, die 15 ml 25%ige NH_4Cl-Lösung, 30 ml 30%ige Citronensäurelösung, 90 ml gesättigte Ammoniumoxalatlösung, 5 Tropfen Methylrotlösung enthält die man mit Ammoniak bis zur Gelbfärbung versetzt und mit Wasser zu 1 l aufgefüllt hat. Mit Essigsäure (1 : 4) wird diese Waschlösung wieder bis zur Rosafarbe angesäuert. Das Filter mit dem Oxalatniederschlag wird mit 25 ml Salzsäure (1 : 2) aufgekocht und am besten noch einmal in einen 100 ml-Kolben filtriert, um Papierfasern zu entfernen, die den Zerstäuber des Flammenphotometers verstopfen könnten.

Danach wird Sr bei 4607 Å gemessen. Gegebenenfalls mißt man auch Y bei 4674 Å, um festzustellen, ob dieses Element stört. Meistens wird man seinen Einfluß vernachlässigen können. Die Ba-Emission wird in Gegenwart des Oxalations so stark gedämpft, daß Ba unberücksichtigt bleiben kann bis zum 100 fachen Überschuß des Gewichtes an BaO über das SrO. Deshalb verzichtet man mit Vorteil auf das Umwandeln des Oxalatniederschlages in die Oxyde, obwohl die Empfindlichkeit der Messung durch das Oxalation etwas vermindert wird. Der Ca-Einfluß wird in beschriebener Weise kompensiert.

Wie die Pflanzenasche kann man auch eingedampfte mineralsaure Bodenauszüge behandeln, vor allem, wenn mit Sulfaten gerechnet werden muß und das gesamte

Sr und nicht nur das in Mineralsäure lösliche bestimmt werden soll. Hier empfiehlt sich ein Aufschlußverfahren, das in Anlehnung an eine Vorschrift von E. Zoellner[15] durchgeführt wird. Eine Bodenmenge, die mindestens 20 mg CaO enthalten sollte —, wenn mit dem Flammenphotometer 0,01 mg SrO/100 ml noch gut gemessen werden können — wird in ein Platinschälchen von 5 cm Durchmesser und 2,5 cm Höhe eingewogen, zur Zerstörung der organischen Masse im Muffelofen bei 450° C 2—3 Std geglüht. Danach wird, falls Carbonat zugegen ist, zunächst mit Wasser etwas angefeuchtet. Die Schale wird mit einer Mischung aus Jodwasserstoff- und Flußsäure (1 : 1) zu $^2/_3$ gefüllt und abgeraucht; dieses wiederholt man mit 15 ml Jodwasserstoffsäure und 15 ml Flußsäure. Bei hohem SiO_2-Gehalt wird zum Schluß noch 1 bis 2 mal mit 10—20 ml Flußsäure abgeraucht, 2—3 Std bei 200° C stehengelassen, mit 30 ml Salzsäure (1 : 2) aufgenommen und wie bei Pflanzenaschen beschrieben mit Ammoniumoxalat gefällt.

Zur Eichung stellt man eine Stammlösung her, die 0,2573 g $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ (entsprechend 0,1 mg SrO/ml) enthält. Zu den Messungen genügen meist Verdünnungen mit 0,1 ,0,25, 0,5 1,0, 5,0, 10,0 mg SrO/l, jeweils im Gemisch mit 200 mg CaO als Chlorid. Man fällt als Oxalat und behandelt genauso wie die Analysenproben. Das Abrauchen mit HF und HJ vor der Fällung kann unterbleiben. Man kommt mit dieser 200 mg CaO enthaltenden Sr-Eichlösung aus, wenn man zuerst in einem aliquoten Teil des in Salzsäure gelösten Oxalatniederschlages die CaO-Konzentration bestimmt und danach einen 200 mg CaO entsprechenden, weiteren aliquoten Teil zur Sr-Bestimmung benutzt.

Tabelle 9. *Bestimmung des Gesamtstrontiumgehaltes von Pflanzenmasse und Böden nach der Arbeitsvorschrift S. 260*

	aliquoter Teil der Einwaage in 100 ml Lösung	mg CaO im aliq. Teil	Galvanometerausschläge		mg SrO in 100 g		Mol.-Verh. $\frac{CaO}{SrO}$
Spinat	10 g Tr. M.	81	79	78	1,65	1,62	870
Bohnen, grüne, Gesamtmasse	10 g Tr. M.	159	70	74	1,21	1,32	2343
Luzerne	10 g Tr. M.	162	64	67	1,07	1,14	2733
Grünraps	10 g Tr. M.	120	75	77	1,43	1,49	1565
Zuckerrübenblatt	37,5 g Tr. M.	235	59	58	0,19	0,19	6100
Zuckerrübenwurzel	75,0 g Tr. M.	157	123	117	0,33	0,32	655
kalkreicher Löß	0,5 g Tr. M.	111	48	49	22	22	1874
kalkreicher Löß + 1 mg SrO	0,5 g Tr. M.	111	212	220	234	240	—
verlehmter Löß	0,7 g Tr. M.	4	8	8	2,7	2,7	392

Die angeführten Beispiele (Tab. 9) zeigen, mit welchen Strontiumgehalten man der Größenordnung nach rechnen muß. Die Methode hat den Vorteil, daß man neben dem Sr auch das Ca ohne die bekannten Störungen durch Sesquioxyde und Phosphate in dem Oxalatniederschlag bestimmen kann.

Zusammenfassung

1. Strontium läßt sich als Chlorid in der Luft-Acetylenflamme bei der Wellenlänge 4607 Å mit großer Empfindlichkeit bestimmen. Barium, Calcium, Magnesium und Yttrium verstärken die Emission progressiv, so daß eine einfache Korrektur der Strontiumemission wie im Falle einer additiven Verstärkung hier nicht möglich ist.

2. Größere Bariummengen können bei $p_H \sim 4{,}5$ in Gegenwart von NH_4OOCCH_3 mit Ammoniumdichromat als Bariumchromat abgetrennt werden; von Magnesium und den Alkalien trennt man durch Oxalatfällung. Yttrium kann bei 4677 Å unabhängig von Sr, aber durch Ca additiv verstärkt bestimmt werden.

3. Da die Strontiumemission ähnlich wie die Calciumemission durch Al, Fe und Phosphationen herabgesetzt wird, fällt man das Sr zusammen mit Ca in Gegenwart von Citronensäure und Essigsäure mit Ammoniumoxalat bei p_H 3.8—4.3 als Oxalate aus, Alkalien, Sesquioxyde, Phosphate und Magnesium bleiben in Lösung. In dem in Salzsäure gelösten Oxalatniederschlag werden Sr und Ca gemessen und die Sr-Emission wird an Hand des Calciumgehaltes korrigiert.

4. Im Oxalatniederschlag ist in Böden und Pflanzenaschen kaum mit Beeinflussung der Sr-Emission durch Yttrium und Barium zu rechnen, weil die Gegenwart des Oxalations die Beeinflussung der Sr-Emission durch Ba stark herabgesetzt und Y erst bei einem Mol-Verhältnis $Y_2O_3 : SrO \gtrsim 5$ die Sr-Emission nennenswert zu verstärken beginnt.

5. Vor der Oxalatfällung werden Kieselsäure und Sulfat entfernt, indem man die Asche oder den geglühten Boden mit Flußsäure und Jodwasserstoffsäure abraucht.

Literatur

[1] Ettre, K, u. J. Ádám: diese Z. **155**, 105 (1957). — [2] Fresenius, R., u. G. Jander: Handbuch der analyt. Chemie, Bd. IIa. Verlag Julius Springer Berlin 1940. — [3] Gergely, Gy., u. F. P. Váradi: Acta physica Acad. Sci. hung. **5**, 51 (1955); vgl. diese Z. **150**, 222 (1956). — [4] Gettkandt, G.: Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **74**, 135 (1956); vgl. diese Z. **161**, 209 (1958). — [5] Hegedüs, A., T. Millner u. E. Pungor: Magyar. Kémiai Folyóirat **59**, 304 (1953); vgl. diese Z. **145**, 204 (1955). — [6] Kick, H.: diese Z. **151**, 406 (1956). — [7] Kick, H.: Z. Pflanzenernähr., Düng. Bodenkunde **78**, 185 (1957). — [8] Kick, H., u. R. Bucher: Landwirtsch. Forsch. **10**, 96 (1957); vgl. diese Z. **161**, 209 (1958). — [9] Margoshes, M., u. B. L. Vallee: Analyt. Chemistry **28**, 180 (1956); vgl. diese Z. **153**, 115 (1956). — [10] Noll, W.: Z. anorg. allg. Chem. **199**, 193 (1931); vgl. diese Z. **95**, 179 (1933). — [11] Oelschläger, W: Bestimmung von Mineralstoffen bzw. Spurenelementen in biologischen Substanzen. Schriftenreihe über Mangelkrankheiten. Verl. Friedrich Find, Stuttgart-Plieningen 1956. — [12] Pungor, E., u. E. É. Zapp: Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 150; vgl. diese Z. **159**, 153 (1957/58). — [13] Sugawara, K., T. Koyama u. N. Kawasaki: Bull. chem. Soc. Japan **29**, 683 (1957), vgl. diese Z. **157**, 119 (1957). — [14] Taylor, A. E., u. H. H. Paige: Analyt. Chemistry **27**, 282 (1955); vgl. diese Z. **149**, 151 (1956). — [15] Zoellner, H.: Ber. dtsch. keram. Ges. **33**, 39 (1956).

Prof. Dr. H. Kick, Bonn, Meckenheimer Allee 176, Agrikulturchem. Inst. d. Universität

Department of Chemistry, Andhra University, Waltair (India)

Phthalocyanines as Oxidation-Reduction Indicators

Part III*

Use of Copper Phthalocyanine Tetrasulphonic Acid. Titration of Hydroquinone and Metol with Ceric Sulphate Solution

By

T. P. Sastri and G. Gopala Rao

(Eingegangen am 5. Mai 1958)

Furman and Wallace[2] found that the reaction between ceric sulphate and hydroquinone proceeds rapidly and stoichiometrically according to the equation

$$2\ Ce^{4+} + C_6H_4(OH)_2 \rightarrow C_6H_4O_2 + 2\ H^+ + 2\ Ce^{3+}.$$

They carried out the direct titration of hydroquinone with ceric sulphate detecting the end point potentiometrically or with the help of an inside indicator, diphenylamine or methyl red. The potentiometric method is found to give very accurate results. The titration may be made with either solution as reagent. When 0.05 ml of a 1% solution of diphenylamine is used as inside indicator the authors report an indicator correction of 0.05 ml of 0.1 N ceric solution to bring the results in agreement with the potentiometric values. With methyl red, 2 drops of a 0.2 per cent solution are found to be necessary for a good colour change. At the end point, red colour is destroyed by a slight excess of ceric sulphate. On account of the yellow colour of the quinone that is formed in the titration, the colour change at the end point is from a deep orange to yellow. The indicator is added within about a millilitre of the end of the titration. The indicator correction was found to be practically negligible. However, the colour change of methyl red at the end point was found to be less satisfactory than that obtained with diphenylamine. Kolthoff and Lee[3] have found that ferroin serves as a good indicator in the titration of hydroquinone with ceric sulphate. Working with 0.1 N solutions, the average error of ten titrations with ceric sulphate was found to be 0.02%. Whitmoyer[6] used alphazurin G and Murthy and Raghava Rao[4] kristalviolet in this titration.

The authors have now investigated the use of copper phthalocyanine tetrasulphonic acid as an indicator in the estimation of hydroquinone with ceric sulphate and found that it serves as an excellent indicator for this titration. In titrations with dilute solutions, the equivalence point is

* Part II: See Z. analyt. Chem. **163**, 1 (1958).

indicated by a colour change from blue-green to light-yellow, with a pink flash appearing transiently. In more concentrated solutions, the pink flash is not observed, perhaps due to the strong yellow colour of the quinone. Nevertheless, the equivalence point can be detected quite sharply because of the sharp change in colour from greenish-yellow to yellow.

Experimental

Determination of Hydroquinone with Ceric Sulphate Using Cu-PTS as Indicator

1. Hydroquinone Solution. A 0.05 N solution of hydroquinone is prepared by dissolving an aliquot amount of the pure recrystallised sample of hydroquinone in about 250 ml of 8 N sulphuric acid and diluting to a litre. The solution is then transferred and stored in an amber glass bottle. Prepared and stored in this way the solution is found to be stable for over two weeks. The solution is standardised against standard ceric sulphate solution with a potentiometric end point.

2. Indicator Solution. 2 drops of a 0.1 per cent solution of copper phthalocyanine tetrasulphonic acid has been used for every titration.

Table 1

X ml of hydroquinone solution + 25 ml of 4 N sulphuric acid + water to make up to 100 ml + 1 drop of 0.025 M ferroin solution or 2 drops of 0.2% methyl red solution or 2 drops of 0.1% Cu-PTS indicator solution — titrated with 0.05 N ceric sulphate solution

Hydroquinone taken (potentiometric end point) millimols	Hydroquinone obtained millimols		
	Ferroin	Methyl red	Cu-PTS
0.1245	0.1247	0.1247	0.1247
0.2489	0.2494	0.2489	0.2489
0.3734	0.3741	0.3737	0.3734
0.4977	0.4977	0.4981	0.4997

Titrations of hydroquinone with approximately 0.05 N and 0.01 N solutions of ceric sulphate have been carried out, using ferroin, methyl red and Cu-PTS as indicators. The results are given in Table 1 and 2. It will be seen that, with 0.05 N solutions, the values obtained with the new indicator are in close agreement with those obtained with the other indicators as also with those of the potentiometric method. In titrations with 0.01 N solutions, it has been found that the colour change with methyl red is rather slow and gradual. For this reason varying titres have been obtained in titrations with this indicator. Although the titrations with ferroin are found to be satisfactory, an indicator correction of 0.1 ml of 0.01 N ceric sulphate has been found to be necessary to bring the values in agreement with those obtained by the potentiometric end point method. The Cu-PTS indicator has the advantage that the correction amounts to only 0.02 ml of 0.01 N ceric sulphate solution.

Determination of Metol with Ceric Sulphate Using Cu-PTS as Indicator

p-Methyl amino phenol sulphate is marketed under a variety of trade names — Metol, Elon, Genol, Photorex etc. Baumbach[1] determined

metol volumetrically by titration with a standard solution of iodine. Gopala Rao and Sastri[5] reported the volumetric determination of metol with sodium vanadate.

We have now studied the use of Cu-PTS as an inside indicator in the titration of metol with ceric sulphate.

Table 2

X ml of hydroquinone solution + 25 ml of 4 N sulphuric acid + water to make up to 100 ml + 1 drop of 0.025 M ferroin solution or 2 drops of 0.2% methyl red solution or 2 drops of 0.1% Cu-PTS indicator solution — titrated with 0.01 N ceric sulphate solution

Hydroquinone taken (potentiometric end point) millimols	Hydroquinone obtained millimols		
	Ferroin (uncorrected)	Methyl red	Cu-PTS (uncorrected)
0.0272	0.0277	end point not satisfactory	0.0272
0.0543	0.0549	end point not satisfactory	0.0545
0.0814	0.0820	end point not satisfactory	0.0816
0.1086	0.1091	end point not satisfactory	0.1089

Pure metol is prepared by repeated recrystallisation of a sample of "Photorex" from water. An aliquot amount of the substance is weighed and dissolved in water containing enough sulphuric acid to keep the acidity at 2 N when made up to a liter. The solution so prepared has been found to be stable for over two to three weeks. The stability of the solution is further enhanced by storing in an amber coloured bottle. The strength of the solution is checked from time to time by titration with standard ceric sulphate solution, using a potentiometric end point.

Table 3

Metol taken millimols	Metol found millimols	Normality of ceric sulphate solution	Metol taken millimols	Metol found millimols	Normality of ceric sulphate solution
0.0523	0.0526	0.01 N	0.1615	0.1617	0.05 N
0.0745	0.0744		0.2143	0.2141	
0.1044	0.1048		0.3232	0.3230	
			0.4848	0.4852	

Recommended Procedure. An aliquot volume of the metol solution is treated with about 10 ml of 4 N sulphuric acid and the mixture diluted to 100 ml with distilled water. 2 drops of the 0.1% Cu-PTS indicator solution are added to the mixture, which is then titrated with a standard solution of ceric sulphate. No indicator correction has been found to be necessary while working with 0.05 N or 0.1 N ceric sulphate solution. With 0.01 N solutions, however, an indicator correction of 0.02 ml is to be deducted from the titre values.

The values so obtained are found to agree with the values obtained by the potentiometric end point method within $\pm 0.2\%$. Some typical results are recorded in Table 3 (p. 265).

Summary

Copper phthalocyanine tetrasulphonic acid has been found to work satisfactorily as an inside indicator in the cerimetric titration of hydroquinone and metol. It has the advantage that the indicator correction in titrations with 0.01 N solutions of ceric sulphate is much less than with the ferroin indicator, amounting to only 0.02 ml for two drops of the indicator solution.

References

[1] Baumbach, H. L.: J. Soc. Motion Picture Engr. **33**, 517 (1939); cf. Z. analyt. Chem. **127**, 234 (1944). — [2] Furman, N. H. and J. H. Wallace, jr.: J. Amer. chem. Soc. **52**, 1443 (1930); cf. Z. analyt. Chem. **83**, 222 (1931). — [3] Kolthoff, I. M., and Th. S. Lee: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **18**, 452 (1946); cf. Z. analyt. Chem. **129**, 300 (1949). — [4] Murthy, T. K. S., and Bh. S. V. Raghgava Rao: J. Indian chem. Soc. **27**, 37 (1950). — [5] Rao, G. Gopala, and T. P. Sastri: Z. analyt. Chem. **151**, 415 (1956). — [6] Whitmoyer, R. B.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **6**, 268 (1934); cf. Z. analyt. Chem. **116**, 279 (1939).

Prof. Dr. G. Gopala Rao, Department of Chemistry, Andhra University, Waltair (India)

Department of Chemistry, Andhra University, Waltair (India)

Phthalocyanines as Oxidation-Reduction Indicators

Part IV*

Use of Copper Phthalocyanine Tetrasulphonic Acid (Cu-PTS). Titration of Iron (II), Ferrocyanide and Uranium (IV) with Permanganate

By

G. Gopala Rao and T. P. Sastri

(Eingegangen am 5. Mai 1958)

The use of an indicator in permanganametry becomes necessary only in special cases, since the intense colour of permanganate itself serves usually to indicate the end point. Kolthoff[4] fixed the lower limit of sensitivity for the self colour of permanganate as 1 to 2×10^{-5} N $KMnO_4$. The use of an indicator may thus become necessary (1) in titrations with very dilute permanganate, (2) for titrations in weak or artificial light, (3) for titrations in the presence of highly coloured ions like cobalt and nickel salts, or (4) for titrations of Fe^{II} etc. in the presence of hydrochloric acid.

* Part III: See Z. analyt. Chem. **163**, 263 (1958).

Scott[6] has suggested the use of diphenylamine as an indicator in the titration of iron(II) with permanganate, the colour change being more pronounced than the pink of permanganate alone. He has further stated that hydrochloric acid does not interfere at concentrations ordinarily present. But in our experience the hydrochloric acid error is not entirely eliminated, although it is somewhat reduced according to the procedure of Scott.

The indicators widely used in microtitrations with permanganate are "eriogreen B" "erioglaucine A" "setoglaucine O" and nine other members of the triarylmethane dyestuffs among twenty five investigated by Knop[3]. These dyestuffs serve as excellent indicators in titrations of Fe^{II} or ferrocyanide with potassium permanganate, including microdeterminations. It is recommended that the titration of iron(II) with a 0.1 N solution of permanganate should be carried out slowly, adding the permanganate in small amounts at a time, waiting a few seconds after each addition. Otherwise, the indicator is liable to be destroyed through oxidation.

In hydrochloric acid solution, these indicators exhibit a tendency for greater destruction. The addition of even 10 ml of Reinhardt-Zimmermann solution is not sufficient to prevent this side reaction.

Walden, Hammet and Chapman[8] have recommended the use of ortho phenanthroline-ferrous complex in the titration of iron(II) with permanganate. The ferroin indicator is stated to be much superior to the triphenylmethane indicators in its resistance to destructive oxidation. No change in titre value is obtained whether the indicator is added at the beginning or towards the end. In hydrochloric acid solution, however, the addition of 20 ml of 20% manganous sulphate solution was found to be necessary. These authors have found that a blank correction of 0.1 ml of 0.01 N potassium permanganate becomes necessary for one drop of 0.025 M ferroin solution. Narayana Murty and Seshadri[5] recommended the use of brucine as an inside indicator for the determination of iron(II) with potassium permanganate, stating that the use of this indicator eliminates the error caused by the presence of hydrochloric acid. We found that brucine does not work satisfactorily in micro-titrations of iron(II) with 0.01 N potassium permanganate solution even in sulphuric acid medium. Even employing one-tenth of the quantity of indicator employed by them, we found an excess consumption of 0.5 ml or 0.2 ml of permanganate solution according as the indicator is added at the commencement or the close of the titration for a titer of about 3.0 ml.

Cu-PTS indicator

The authors have now investigated the use of copper phthalocyanine tetrasulphonic acid in titrations of Fe^{II}, $Fe(CN)_6^{-4}$, and U^{IV} with potassium permanganate. The indicator has been found to give very satisfactory results in these titrations.

Experimental

A solution of the iron (II) sulphate is prepared from Analar grade iron wire.

Potassium Permanganate Solution. The potassium permanganate solution is prepared from a sample obtained from the British Drug House which corresponds to the Analar quality. The solution is standardised against a standard solution of sodium oxalate (E. Merck) with a potentiometric end point. The strength of the solution has also been checked by standardisation against the Fe^{II} salt solution.

Cu-PTS Indicator Solution. A 0.1 percent solution of copper phthalocyanine is prepared as a stock solution. Two drops of the solution are used in each titration.

Indicator Correction. Blank experiments have been made to find the indicator correction needed for Cu-PTS, while titrating with permanganate solution. For this purpose, potassium permanganate solution of approximately 0.01 N strength has been standardized against an iron(II) solution by two different methods: (1) with a potentiometric end point and (2) with the Cu-PTS indicator. We have observed an average excess consumption of 0.02 ml of 0.01 N permanganate, in titrations with the indicator over that of the potentiometric method. This correction has been confirmed by a different procedure, namely, by titrating 100 ml of a blank solution containing varying amounts of Fe^{III} and manganous sulphate along with two drops of the Cu-PTS indicator.

Determination of Iron(II) with Permanganat Using Cu-PTS as Indicator

Titration in Sulphuric Acid Medium. In titrations of iron(II) solution with potassium permanganate, using Cu-PTS indicator, we did not observe any change in the titre value whether the indicator is added at the beginning or at the end. The results are recorded in Table 1.

Table 1

Normality of potassium permanganate solution used for the titration	Millimols of Fe^{II} taken	Millimols of Fe^{II} obtained with indicator added	
		at the beginning	towards the end
0.1 N	0.2472	0.2469	0.2469
0.05 N	0.1912	0.1909	0.1909
0.01 N	0.0510	0.0512	0.0512

Typical results obtained in titrations of iron(II) solution with 0.1 N and 0.01 N permanganate solution with and without Cu-PTS indicator are given in Table 2.

It will be seen from the results in Table 2 that in titrating with 0.1 N permanganate, the values obtained with Cu-PTS indicator are in close agreement with those obtained without the use of any indicator. The advantage of the indicator is seen in titrations with 0.01 N solutions. In titrations where no indicator was added, there is an excess consumption of permanganate equal to 0.2 ml of 0.01 N permanganate. On the other hand, titrations using the Cu-PTS indicator give values agreeing with the theoretical values within $\pm$ 0.2 per cent after applying the indicator correction of 0.02 ml.

Titration in Hydrochloric Acid Medium. We have now investigated the conditions under which Cu-PTS can be successfully employed for the titration of Fe^{II} with potassium permanganate in the presence of hydrochloric acid. In such titrations, we found that the colour of this

Table 2. *Total volume of the solution = 100 ml*

0.1 N permanganate solution			0.01 N permanganate solution		
Fe^{II} taken in millimols	Fe^{II} obtained in millimols		Fe^{II} taken in millimols	Fe^{II} obtained in millimols	
	without indicator	with indicator		without indicator	with indicator
0.3296	0.3299	0.3299	0.0485	0.0505	0.0486
0.5763	0.5761	0.5761	0.0727	0.0747	0.0728
0.6592	0.6585	0.6585	0.0971	0.0997	0.0974
0.8236	0.8241	0.8241	0.1453	0.1484	0.1456

indicator sharply changes from a turquoise-blue to yellow through an intermediate pink colour. But it has been found that there is slight overconsumption. However, this overconsumption can be entirely eliminated by the addition of manganese sulphate. The results are recorded in Table 3.

Table 3

5 ml of Fe^{II} solution + X ml of a 0.05 molar manganous sulphate solution + 50 ml of 2 N hydrochloric acid + water to make up to 100 ml — titrated with 0.0931 N potassium permanganate solution

Fe^{II} soln. taken ml	Volume of 0.05 M $MnSO_4$ solution added ml	Volume of $KMnO_4$ solution consumed	
		without indicator ml	with the Cu-PTS indicator ml
5	nil	4.56	4.46
5	5	4.46	4.42
5	3	4.48	4.42
5	2	4.46	4.42
5	1	4.49	4.42
5	theoretical value		4.42

In the titrations carried out without the addition of the indicator, there has been considerable difficulty in recognizing the end point; and further, it has been observed that the titre varied depending upon the speed of the titration. It will be seen from Table 3, that in the titration of Fe^{II} with 0.1 N permanganate solution, the hydrochloric acid interference is entirely eliminated by the addition of as little as 1 ml of a 0,05 M solution of manganese sulphate, provided the titration is carried out in the presence of the indicator. In the absence of the indicator, the interference is suppressed only to a limited extent on the addition of

5 ml of 0.05 M manganese sulphate solution. With the indicator alone, the error is also suppressed but only to a limited extent. Using both the indicator and manganous sulphate, the error is entirely eliminated. The authors have found that in titrations with 0.01 N potassium permanganate it is necessary to increase the amount of manganous sulphate added to 3 ml of 0.05 M solution. Even with this amount of manganous sulphate and still higher amounts, correct values could be obtained only when the titration is carried out slowly towards the end point.

Effect of Phosphoric Acid. Phosphoric acid has been found to be without any effect in titrations carried out with the use of the indicator.

Determination of Iron(III) after Reduction with Stannous Chloride. It is customary to reduce Fe^{III} salt with stannous chloride in hydrochloric acid medium and remove the excess of stannous chloride by the addition of excess of mercuric chloride. Experiments have, therefore, been carried out to ascertain if mercuric chloride, mercurous chloride and stannic chloride have any effect on the Cu-PTS indicator. We found that these substances do not have any deleterious effect on the indicator, if manganous sulphate is added to eliminate the chloride ion effect. Hence, it is possible to titrate a ferric salt with potassium permanganate after reduction with stannous chloride in the usual way, employing the Cu-PTS indicator in the presence of manganous sulphate.

Interferences. We have found that cobalt salts do not interfere in the titration of Fe^{II} salt with permanganate, using Cu-PTS as internal indicator. Nickel salts do not interfere up to 1 gram in a total volume of 100 ml. Above this concentration, however, the colour change of the Cu-PTS indicator is masked by the colour of the nickel salts.

Determination of Potassium Ferrocyanide with Permanganate Using Cu-PTS as Indicator

Knop has recommended the use of erioglaucine and eriogreen for the titration of ferrocyanide with dilute permanganate solution. He has suggested a correction of 0.02 ml of 0.05 N potassium permanganate. With eriogreen B, however, a constant overconsumption of 0.1 to 0.15 ml of 0.05 N permanganate solution has been reported. de Beer and Hjort[1] have stated that erioglaucine functions as a good indicator for the titration of 0.01 N potassium ferrocyanide with 0.01 N potassium permanganate. The colour change from apple-green to amber is described to be sharp and unmistakable even in artificial light. They have recommended a correction of 0.012 ml of 0.01 N permanganate for each drop of erioglaucine.

We have now found that the Cu-PTS indicator is suitable for the titration of ferrocyanide both with 0.05 N and 0.01 N solutions of potasssium permanganate. While working with 0.05 N of permanganate, the

mixture is diluted to 150 ml and the overall acidity of the solution with respect to sulphuric or hydrochloric acid is maintained at 1 N. We have observed that, when the acid concentration exceeds 2 N, the Cu-PTS indicator gets destroyed earlier than the true end point, thus necessitating addition of a further quantity of the indicator. Blank experiments with the Cu-PTS indicator added to potassium ferricyanide solution showed that a distinct colour change is obtained with as little as 0.02 ml of 0.01 N potassium permanganate solution. Typical results are given in Table 4.

Table 4

Ferrocyanide taken $KMnO_4$ titration (Potentiometric) millimols	Ferrocyanide obtained $KMnO_4$ titration (Cu-PTS indicator) millimols
0.0935	0.0936
0.1647	0.1647
0.2835	0.2831
0.3780	0.3782
0.4725	0.4721

From Table 4 it will be seen that the results obtained with the Cu-PTS indicator agree with the potentiometric values within 0.1%. With 0.01 N solution, however, an error of $+0.3$ to $+0.4\%$ is noticed without applying the indicator correction. This error is reduced to $\pm 0.1\%$ when an indicator correction of 0.02 ml of 0.01 N permanganate solution is deducted from the titre values.

Determination of Uranium (IV) with Potassium Permanganate Using Cu-PTS as Indicator

Smales and Wilson[7] and Chapman and Duncan[2] have carried out the permanganametric titration of micro quantities of uranium(IV) solution with ferroin as internal indicator.

Now the authors have found that uranium(IV) can be accurately titrated with potassium permanganate, using Cu-PTS as inside indicator. The authors have already reported (during the titrimetric study of uranium(IV) with ceric sulphate) that the reaction between semi-oxidised Cu-PTS indicator and uranium(IV) is rather slow; consequently, the semi-oxidised indicator gets further oxidised to the irreversible stage, yielding premature end points. The authors have observed that this difficulty can be overcome by the addition of a small quantity of phosphoric acid, because this catalyses the reaction, Cu-PTS (semi-oxidised) + uranium(IV) $\rightarrow$ Cu-PTS + uranium(IV). For similar reasons, the authors have found it necessary to add at least 3 ml of syrupy phosphoric acid to 100 ml of the titration mixture, to achieve the rapid titration of uranium(IV) with potassium permanganate using the Cu-PTS indicator. When titrations of uranium(IV) are carried out with 0.01 N potassium permanganate in this manner, the author has obtained satisfactory results.

The uranium(IV) solution is prepared and standardised in the manner already described.

For the titration of uranium (IV) solution with potassium permanganate using the new indicator, an aliquot volume of the uranium(IV) solution is made up to 100 ml with 1 N sulphuric acid, 3 ml of syrupy phosphoric acid and 2 drops of Cu-PTS indicator solution are added and the mixture is then titrated with permanganate. The results are given in Table 5.

Table 5

Uranium(IV) taken millimols	Uranium(IV) obtained millimols
0.0328	0.0330
0.0541	0.0541
0.0658	0.0660
0.0812	0.0812
0.1083	0.1085

The results in Table 5 show that the Cu-PTS indicator can be used with advantage in the determination of small quantities of uranium(IV) with 0.01 N potassium permanganate solution.

Summary

1. Copper phthalocyanine tetrasulphonic acid (Cu-PTS) has been found to be very useful in the titration of iron(II), uranium(IV) and potassium ferrocyanide with dilute solutions of potassium permanganate (0.01 N), or even with concentrated solutions (0.05—0.1 N) in mixtures which are coloured by the presence of cobalt and nickel salts in medium concentrations. The indicator correction is very small, 0.02 ml of 0.01 N permanganate solution.

2. The indicator can be used with advantage in the titration of iron(II) in hydrochloric acid medium, such as the one obtained by reduction of iron(III) with stannous chloride and subsequent removal of the excess stannous chloride with mercuric chloride. The hydrochloric acid error is entirely eliminated by the use of this indicator in the presence of a small concentration of manganous sulphate (1 to 5 ml of 0.05 M solution). The addition of phosphoric acid is not necessary. The concentration of manganous sulphate required is much less than the concentration prescribed in the Reinhardt-Zimmermannmixture.

References

[1] de Beer, E. J., and A. M. Hjort: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **7**, 120 (1935); cf. Z. analyt. Chem. **106**, 59 (1936). — [2] Chapman, D. J., and J. F. Duncan: Rep. BR—508, Sep. 28, 1944. — [3] Knop, J., and O. Kubelková: Z. analyt. Chem. **77**, 125 (1929); **85**, 401 (1931). — [4] Kolthoff, I. M.: Volumetric Analysis, translated by N. H. Furman, 1928, Vol. II, p. 272. — [5] Narayana Murty, D. S., and T. R. Seshadri: Proc. Indian. Acad. Sci., Sect. A, **3**, 38 (1936); cf. Z. analyt. Chem. **111**, 195 (1937/38). — [6] Scott, W. W.: J. Amer. chem. Soc. **46**, 1396 (1924); cf. Z. analyt. Chem. **69**, 129 (1926). — [7] Smales, A. A., and H. N. Wilson: Rep. BR—150, Feb. 22, 1943. — [8] Walden, jr., G. H., L. P. Hammet and R. P. Chapman: J. Amer. chem. Soc. **55**, 2649 (1953); cf. Z. analyt. Chem. **97**, 204 (1934).

Prof. Dr. G. Gopala Rao, Department of Chemistry, Andhra University, Waltair (India)

Osram-Studiengesellschaft f. elektr. Beleuchtung, Berlin

Statistik in der chemischen Analyse. III*

Die Prüfung der Ergebnisse photometrischer Eichmessungen auf Erfüllung des Lambert-Beerschen Gesetzes

Von

G. Gottschalk und P. Dehmel

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 23. Mai 1958)

1. Einleitung

Gravimetrische und titrimetrische Analysenverfahren besitzen fast immer einen von chemischen und apparativen Verhältnissen unabhängigen Umrechnungsfaktor, da dieser theoretisch aus Molekular- oder Atomgewichten der Reaktionspartner abgeleitet werden kann. Werden Abweichungen festgestellt, so sind sie durch systematische Fehler bedingt. Die Aufdeckung dieser Fehler gelingt durch Modellanalysen, deren Ergebnisse einer Ausgleichsrechnung unterworfen werden[1].

Bei photometrisch-analytischen Bestimmungsmethoden ist ein konstanter Umrechnungsfaktor praktisch nicht im voraus angebbar, da seine jeweilige Größe entscheidend von den chemischen, physikalischen und apparativen Gegebenheiten abhängt. Daher ist man vor der Anwendung photometrischer Analysenverfahren gezwungen, den für eine ganz bestimmte Arbeitsmethodik und für ein bestimmtes Gerät geltenden Umrechnungsfaktor durch Eichmessungen zu ermitteln. Ähnliche Überlegungen wie bei der Photometrie sind im übrigen bei allen Analysenverfahren von Bedeutung, bei denen die gesuchte Größe „Konzentration" oder „Menge" nicht aus den gemessenen Größen „Gewicht" bzw. „Volumen", sondern aus beliebig anderen Meßwerten wie Lichtabsorption, Stromfluß, Temperaturänderung u. a. m. berechnet werden. Anstatt von einem Umrechnungsfaktor sollte in diesen Fällen besser von einer Verfahrenskonstanten gesprochen werden.

2. Das Lambert-Beersche Gesetz

Die prinzipielle Voraussetzung aller Analysenmethoden ist ein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen einer Konzentration oder Menge an Stoff und einer Meßgröße, wobei die Kenntnis des Gesetzes zwar erwünscht aber nicht unbedingt notwendig ist. Bei der Gravimetrie und Titrimetrie liegen — von speziellen Feinheiten abgesehen — einfache

* II. Mitteilung: diese Z. **160**, 161 (1958).

lineare Gesetze vor. Die Konzentration oder Menge c ist einer Auswaage A bzw. einem Volumen V direkt proportional. Die Proportionalitätskonstante ist der jeweilige Umrechnungsfaktor (λ). Je kleiner der numerische Wert von (λ) ist, als um so empfindlicher wird das entsprechende Verfahren im allgemeinen angesehen.

$$c = (\lambda) \cdot A \quad \text{bzw.} \quad c = (\lambda) \cdot V.$$

Unter gewissen Voraussetzungen läßt sich auch bei photometrischen Analysenverfahren ein gesetzmäßiger Zusammenhang — das Lambert-Beersche Gesetz — erwarten.

$$E = -\log \frac{J_D}{J_o} = -\log \frac{D}{100} = -\log \left(1 - \frac{A}{100}\right) = \alpha \cdot d = \varepsilon \cdot d \cdot c = \frac{c}{\omega} \quad (1)$$

E = Extinktion
J_o = eingestrahlter Lichtstrom
J_D = durchtretender Lichtstrom
$D = 100 \frac{J_D}{J_o}$ = Durchlässigkeit in Prozenten
$A = 100 - D$ = Absorption in Prozenten

α = Extinktionsmodul
d = durchstrahlte Schichtdicke
$\varepsilon = \frac{\alpha}{c}$ = Extinktionskoeffizient
$\omega = \frac{1}{\varepsilon \cdot d}$ = Verfahrenskonstante

Durch Umformung folgt aus (1) unmittelbar:

$$E = \varepsilon \cdot d \cdot c = \frac{c}{\omega} \quad \text{bzw.} \quad c = \omega \cdot E. \quad (2)$$

Nach (2) besteht zwischen c und der Extinktion E ebenfalls ein linearer Zusammenhang. E ist jedoch nicht die direkte Meßgröße, da nur D oder A apparativ erfaßbar sind. Die logarithmische E-Skala vieler Geräte erspart lediglich die Umrechnung der tatsächlich gemessenen D- oder A-Werte nach:

$$E = 2 - \log D \quad \text{oder} \quad E = 2 - \log (100 - A).$$

Der wahre Zusammenhang zwischen gesuchtem Wert c und der Meßgröße D oder A ist somit logarithmischer Natur, was besonders bei Fehlerbetrachtungen zu berücksichtigen ist.

Eine strenge Erfüllung des Lambert-Beerschen Gesetzes kann nur unter bestimmten Bedingungen erwartet werden.

Im wesentlichen sind zu nennen:

1. Chemische Bedingungen
   Es dürfen keine konzentrationsabhängigen Reaktionen mit der Farbkomponente als qualitative oder quantitative Lichteffekte (Lage und Größe der Absorption) in Erscheinung treten (Dissoziation, Aggregation, Solvatation usw.).
2. Physikalische Bedingungen
   Weitgehende Monochromasie des Meßlichtes (allgemeine Forderung).
   Weitgehende Konstanz der Strahlungsquelle.

3. Apparative Bedingungen (lichtelektrische Meßgeräte)
Von ausschlaggebender Bedeutung sind:
apparative Lichterzeugung
apparative Lichtauswertung und Meßmethoden.

Die Strahlungsquelle kann aus einer Glühfadenlampe, einer Spektrallampe oder einer Kontinuumslampe bestehen. Die Selektion einer weitgehend monochromatischen Strahlung erfolgt entweder durch Filter oder durch Blenden, Prismen usw.

Zur Umwandlung des Lichtstromes in einen elektrischen Strom werden Photoelemente (z. B. Se-Elemente) oder Photozellen (z. B. Vakuum-Zellen mit Alkali-Emitterbelag) verwendet. Eine häufig notwendige Forderung zur Erfüllbarkeit ist die Proportionalität zwischen Beleuchtungsstärke und Photostrom (lineare Charakteristik). Hierin sind Photozellen den Photoelementen zumeist weit überlegen.

Unter den Geräten sind zunächst Geräte mit einer und solche mit 2 Photoelementen bzw Zellen zu unterscheiden.

An Meßmethoden sind zu nennen[3]:

(a) Ausschlagsmethoden (Skalennormierung)
(b) Kompensationsmethoden (elektrische Kompensation)
(c) Substitutionsmethoden (optische Kompensation)
(d) Flimmermethoden (rotierender Sektor u. a. m.).

d) bedarf bis auf die Forderung der Monochromasie keiner weiteren apparativen Voraussetzung.

c) ist unabhängig von der Proportionalitätsforderung. Bei einzelligen, nicht aber zweizelligen Geräten ist die Konstanz der Strahlungsquelle von Einfluß.

b) ist sowohl von der Proportionalität als auch von der Strahlungsquelle abhängig (einzellig). Zweizellige Geräte können unabhängig von der Konstanz der Strahlungsquelle sein.

a) ist in jedem Fall von der Proportionalität und von der Strahlungsquelle abhängig.

Die vorgenannten Bedingungen für die Erfüllbarkeit des Grenzgesetzes (2) können in der Praxis nur für begrenzte Konzentrations-, Wellenlängen- und Lichtmengenbereiche erfüllt werden. Auf weitere Einzelheiten kann im Rahmen dieser Arbeit nicht eingegangen werden; es sei auf die entsprechende Fachliteratur verwiesen, z. B.[3].

3. Praktische Durchführung der Eichmessungen

Durch Vorversuche werden zunächst die optimalen Arbeitsbedingungen ermittelt. Insbesondere wird der Extinktionsverlauf als Funktion

der Wellenlänge des Meßlichtes (Filterwahl usw.)
der Reagensmenge
der Menge an etwaigen Zusätzen
des p_H-Wertes
der Anfärbungsbedingungen (Reihenfolge der Zusätze, zeitliche Konstanz, Temperatureinfluß usw.)

ermittelt. Aus diesen Vorversuchen wird ein geeigneter gut ausmeßbarer Konzentrationsbereich ausgewählt. Bei allen Messungen wird gegen reines Wasser bzw. Extraktionsmittel als Vergleich gemessen.

Zur Erlangung zuverlässiger Meßwerte E_x hat es sich als zweckmäßig erwiesen, mindestens je 4 „echte" Parallelansätze von Konzentrationen, an der unteren und oberen Bereichsgrenze sowie aus der Mitte des Bereiches auszumessen. Besonders bewährt haben sich Meßgruppen von 5 mal 4 Analysen über eine halbe Zehnerpotenz der Konzentration (z. B. 1,0; 0,8; 0,6; 0,4; 0,2 μ Mol $\cdot$ cm^{-3}). Bei jeder Analyse sollte dreimal gemessen werden, um apparative Fehler (Inkonstanz der Strahlungsquelle, Ablesefehler usw.) möglichst klein zu halten. Die bei diesen Eichmessungen „vorgegebenen" Substanzmengen b müssen besonders sorgfältig als Lösungsvolumen abgemessen werden (10 ml Bürette mit 0,02 ml Teilung); auch die Reagenszusätze, das Endvolumen und die Temperatur der Lösung sind weitgehend genau einzuhalten, da eingeschleppte systematische Fehler entweder die Verfahrenskonstante ω verfälschen (relative Fehler) oder eine Nichterfüllung vortäuschen (absolute Fehler) können. Insbesondere bei Ansatz der Standardlösungen sind Substanzen von Urtitercharakter oder analytisch genau überprüfte Lösungen (10 Gehaltsbestimmungen) zu verwenden. Der Gehalt sollte mindestens auf $\pm$ 0,2 Rel $\%$ (Varianz) genau bekannt sein.

Parallel mit den Eichproben sind eine gleiche Anzahl an Blindproben anzusetzen und auszumessen, wobei man Blindextinktionen E_B erhält. Es ergeben sich k Gruppen von je $l = 4$ Blindextinktionen, die zunächst auf Homogenität geprüft werden müssen. Hierzu ermittelt man

die Streuung zwischen den Gruppen: $$s_1^2 = \frac{l \cdot \sum_1^k \overline{E_B}^2 - n \cdot \overline{\overline{E_B}}^2}{k-1}$$

die Streuung innerhalb der Gruppen: $$s_2^2 = \frac{\sum_1^n E_B^2 - l \cdot \sum_1^k \overline{E_B}^2}{n-k}$$

($\overline{E_B}$ = Gruppenmittelwert; $\overline{\overline{E_B}}$ = Gesamtmittel).

Als Prüfgröße dient (F — Test)

$$\vartheta^2 = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad \text{im Vergleich mit} \quad F\begin{Bmatrix} f_1 = k-1 \\ f_2 = n-k \end{Bmatrix}. \tag{3}$$

Für den häufigen Fall von $n = 20$; $l = 4$ und $k = 5$ erhält man:

$$s_1^2 = \sum_1^5 \overline{E_B}^2 - 5 \cdot \overline{\overline{E_B}}^2 \quad \text{und} \quad s_2^2 = \frac{1}{15}\left[\sum_1^{20} E_B^2 - 4 \sum_1^5 \overline{E_B}^2\right]$$

sowie mit $f_1 = 4$ und $f_2 = 15$ [2]:

$$F(95) = 3{,}06; \quad F(99) = 4{,}89; \quad F(99{,}9) = 8{,}25.$$

Sofern $\vartheta^2 < F(99)$, ist die Gesamtheit der Blindextinktionen homogen und die jeweilige „wahre" Extinktion E wird berechnet aus:

$$E = E_x - \overline{E_B} \tag{4}$$

Die entsprechende Standardabweichung $s_B = \sqrt{\frac{\sum_1^n E_B^2 - n \cdot \overline{E_B}^2}{n-1}}$ der Blindwerte ist für die Berechnung einer Nachweisgrenze von Bedeutung, wie in einer folgenden Arbeit noch näher gezeigt wird.

Tabelle 1. *Eichmessungen*

Verfahren: 1,0—0,2 μ Mol Co · cm^{-3}*. Farbträger: $[Co(SCN)_3]^-$ blau in 10 ml 2-Methyl-Pentanon-4. Gerät: Eppendorf-Photometer/Ausschlagsmethode. Licht: Hg 578 nm (Photozelle 90b). Küvetten: d = 2,000 cm, V = etwa 5 cm^3. Blindwerte: $n_B = 20, \overline{E_B} = 0{,}0037, s_B = \pm 0{,}00095$

Nr.	b Co μMol·cm^{-3}	Ex 1	Ex 2	Ex 3	Ex Mittel	E	ε cm^2 · μMol^{-2}	$\bar{\varepsilon}$ $s_{\bar{\varepsilon}}$
1		1,718	1,715	1,717	1,71 67	1,71 30	0,85 650	
2	1,00 00	1,716	1,718	1,718	1,71 73	1,71 36	0,85 680	0,85 665
3	**	1,715	1 717	1,717	1,71 63	1,71 26	0,85 630	± 0,00 031
4		1,718	1,717	1,718	1,71 77	1,71 40	0,85 700	
5		1,382	1,383	1,382	1,38 23	1,37 86	0,86 163	
6	0,80 00	1,378	1,379	1,378	1,37 83	1,37 46	0,85 913	0,86 018
7		1 379	1 379	1,380	1,37 93	1,37 56	0,85 975	± 0,00 106
8		1,380	1,380	1,380	1,38 00	1,37 63	0,86 019	
9		1,030	1,031	1,031	1,03 07	1,02 70	0,85 583	
10	0,60 00	1,031	1,030	1,030	1,03 03	1,02 66	0,85 550	0,85 567
11		1,029	1,029	1,029	1,02 90	1,02 53	0,85 442	± 0,00 103
12		1,032	1,032	1,032	1,03 20	1,02 83	0,85 692	
13		0,685	0,685	0,685	0,68 50	0,68 13	0,85 163	
14	0,40 00	0,686	0,686	0,685	0,68 57	0,68 20	0,85 250	0,84 988
15		0,683	0,684	0,684	0,68 37	0,68 00	0,85 000	± 0,00 317
16		0,680	0,680	0,680	0,68 00	0,67 63	0,84 538	
17		0,347	0,347	0,347	0,34 70	0,34 33	0,85 825	
18	0,20 00	0,349	0,349	0,348	0,34 87	0,34 50	0,86 250	0,85 931
19		0,347	0,347	0,347	0,34 70	0,34 33	0,85 825	± 0,00 212
20		0,347	0,347	0,347	0,34 70	0,34 33	0,85 825	

* 589—118 μg Co in 10 ml Keton.

** Messung mit erhöhter Verstärkung.

Sofern $\vartheta^2 \geqq F(99)$, sind die Blindextinktionen inhomogen. Dieser Befund weist auf eine vorzugsweise zeitliche Änderung der Zusammensetzung der Blindlösungen (Reagenszersetzungen, Angriff der Geräte usw.) hin. Eine Beherrschung dieser Störungen ist unbedingt anzustreben, da inhomogene Blindwerte das betreffende photometrische Analysenverfahren unzuverlässig gestalten. Die „wahre" Extinktion E ergibt sich annähernd richtig aus

$$E = E_x - \overline{E_B}$$

wobei E_B der jeweilige zu E_x gehörige Gruppenmittelwert ist.

Die Ergebnisse der Eichmessungen werden tabellarisch zusammengestellt, wobei neben E auch die einzelnen Extinktionskoeffizienten ε nach

$$\varepsilon = \frac{E}{\bar{d} \cdot b}$$

sowie die Gruppenmittelwerte $\bar{\varepsilon}$ und ihre Standardabweichungen s angeführt werden.

Ein Beispiel der Zusammenstellung geben die Tab. 1 (S. 277) und 2 über eine photometrische Co-Bestimmung als $[Co(SCN)_3]^-$, wobei mit 10 ml Methyl-Pentanon-4 aus 25 ml wäßriger Phase ($c_{SCN^-} = 2{,}0$ molar, Acetatpuffer $p_H = 4{,}6$; 120 mg NaF)

Tabelle 2. *Eichmessungen*

Verfahren: 1,0—0,2 μMol Co · cm^{-3}*. Farbträger: $[Co(SCN)_3]^-$ blau in 10 ml 2-Methyl-Pentanon-4. Gerät: Lange-Colorimeter UKVI/Ausschlagsmethode. Licht: Grünfilter VG 9, 1 SKT = 0,5% Absorption. Küvetten: d = 0,997 cm, V = 10 bis 12 cm^3**. Blindwerte: $\overline{n_B} = 20$, $E_B = 0{,}0040$, $s_B = \pm\ 0{,}00048$

Nr.	b Co μMol · cm^{-3}	SKT 1	SKT 2	SKT 3	Ex Mittel	E	ε cm^2 · μMol^{-1}	$\bar{\varepsilon}$ $s_{\bar{\varepsilon}}$
1		64,0	64,5	64,7	0,16 88	0,16 48	0,16 530	
2	1,00 00	64,2	64,4	64,5	0,16 86	0,16 46	0,16 510	0,16 525
3		64,7	64,5	64,8	0,16 96	0,16 56	0,16 610	± 0,00 066
4		64,0	64,2	64,2	0,16 80	0,16 40	0,16 449	
5		57,3	57,5	57,5	0,14 71	0,14 31	0,17 941	
6	0,80 00	57,6	57,5	57,3	0,14 72	0,14 32	0,17 954	0,17 992
7		58,1	57,9	57,8	0,14 85	0,14 45	0,18 117	± 0,00 084
8		57,4	57,4	57,7	0,14 72	0,14 32	0,17 954	
9		49,1	49,3	49,3	0,12 27	0,11 87	0,19 843	
10	0,60 00	49,7	49,5	49,5	0,12 37	0,11 97	0,20 010	0,20 039
11		49,5	49,6	49,6	0,12 37	0,11 97	0,20 010	± 0,00 187
12		50,1	50,2	50,2	0,12 54	0,12 14	0,20 294	
13		39,7	39,5	39,7	0,09 59	0,09 19	0,23 044	
14	0,40 00	39,5	39,5	39,8	0,09 58	0,09 18	0,23 019	0,22 894
15		39,2	39,3	39,3	0,09 49	0,09 09	0,22 793	± 0,00 163
16		40,0	39,0	38,5	0,09 46	0,09 06	0,22 718	
17		24,3	24,5	24,5	0,05 66	0,05 26	0,26 379	
18	0,20 00	23,9	23,8	24,3	0,05 55	0,05 15	0,25 827	0,25 890
19		24,0	24,3	23,9	0,05 57	0,05 17	0,25 928	± 0,00 392
20		23,6	23,8	23,6	0,05 47	0,05 07	0,25 426	

* 589—118 μg Co in 10 ml Keton.

** 10 ml waren bei unserem Gerät gerade noch ausreichend.

Bemerkungen zu Tab. 1 u. 2: Bei Blindwerten und Eichmessungen wurden Skalenteile abgelesen, durch Halbierung in Absorption umgerechnet und die entsprechende Extinktion einer Tabelle entnommen.

extrahiert wurde. Es wurde nach der Ausschlagsmethode einmal mit dem Eppendorf-Photometer (Fa. Netheler & Hinz, Hamburg) und zum anderen mit dem Lange-Colorimeter UK VI (Fa. B. Lange, Berlin) gemessen. Die Blindwerte erwiesen sich nach (3) als homogen, so daß mit $\overline{E_B}$ gerechnet werden konnte.

4. Prüfung auf Erfüllung des Lambert-Beerschen Gesetzes

Die Konstanz der ε-Werte ist Voraussetzung der Erfüllung des Idealgesetzes (2). Man kann daher nur von einer Erfüllung sprechen, wenn

$$\varepsilon \neq f(b)$$

Die entsprechende objektive Prüfung auf funktionelle Unabhängigkeit der Größen ε und b gelingt durch Korrelationsrechnung. Im vorliegenden Fall ist der Nachweis einer Linearkorrelation gemäß

$$\varepsilon = u \cdot b + v \tag{5}$$

ausreichend für die Aussage einer Nichterfüllung. Formal geht das Idealgesetz (2) bei Geltung von (5) über in:

$$E = \varepsilon \cdot d \cdot b = d \cdot (u \cdot b^2 + v \cdot b) \tag{6}$$

Die quadratische Funktion (6) beschreibt nur eine 1. Näherungskurve durch die gemessenen b/E-Punkte. Weitere Einzelheiten sollen in einer späteren Arbeit (V) diskutiert werden.

Für die Prüfung wird zunächst der lineare Korrelationskoeffizient r gebildet.

$$r = \frac{\sum_1^n (b - \bar{b}) \cdot (\varepsilon - \bar{\varepsilon})}{\sqrt{\left[\sum_1^n (b - \bar{b})^2\right] \cdot \left[\sum_1^n (\varepsilon - \bar{\varepsilon})^2\right]}} = \frac{\frac{1}{d} \sum_1^n E - n \cdot \bar{b} \cdot \bar{\varepsilon}}{\sqrt{(\sum_1^n b^2 - n \cdot \bar{b}^2) \cdot (\sum_1^n \varepsilon^2 - n \cdot \bar{\varepsilon})}} \tag{7}$$

($\bar{b}$ bzw. $\bar{\varepsilon}$ = Gesamtmittel über alle Eichmessungen)

Der Korrelationskoeffizient r ergibt sich stets zu $|r| \leqq 1$. Für $|r| \to 1$ besteht Korrelation; für $|r| \to 0$ besteht keine Korrelation zwischen ε und b. Für die Existenzprüfung wird die Prüfgröße

$$\tau_r = \sqrt{f} \cdot \frac{r}{\sqrt{1 - r^2}} \tag{8}$$

berechnet und mit dem t-Wert der t-Verteilung für den Freiheitsgrad $f = n-2$ verglichen (siehe hierzu z. B. [2]).

Es sei nun folgende Deutung des Ausfalles der Prüfung vorgeschlagen:

$$\tau_r < t\,(95):$$

Da Korrelation statistisch nicht gesichert, wird das Lambert-Beersche Gesetz *streng erfüllt.*

$$t(95) \leqq \tau_r < t(99):$$

Korrelation nur wahrscheinlich. Lambert-Beersches Gesetz nur *erfüllt.*

$$t(99) \leqq \tau_r < t(99{,}9):$$

Korrelation statistisch gesichert. Sofern keine extrem großen Ansprüche an die Genauigkeit gestellt werden, kann das Lambert-Beersche Gesetz noch als *nahezu erfüllt* angesehen werden.

$$\tau_r \geqq t(99{,}9):$$

Korrelation statistisch stark gesichert. Das Lambert-Beersche Gesetz wird *nicht erfüllt.*

Die Koeffizienten u und v der Regressionsgeraden im ε/b-Diagramm nach (5) errechnen sich aus:

$$u = r \cdot \sqrt{\frac{\sum_1^n (\varepsilon - \bar{\bar{\varepsilon}})^2}{\sum_1^n (b - \bar{\bar{b}})^2}} = \frac{\frac{1}{d}\sum_1^n E - n \cdot \bar{\bar{b}} \cdot \bar{\bar{\varepsilon}}}{\sum_1^n b^2 - n \cdot \bar{\bar{b}}^2} \tag{9}$$

$$v = \bar{\bar{\varepsilon}} - u \cdot \bar{\bar{b}} \,.$$

Die nach Tab. 1 aus den Eichmessungen erschlossen $\bar{\varepsilon}$-Werte zeigen keinen systematischen Gang mit der Konzentration b, während bei den Werten der Tab. 2 ein solcher Gang unverkennbar ist.

Man findet:

Tabelle 1	Tabelle 2
Eppendorf-Photometer	Lange-Colorimeter
$\sum_1^{20} b^2 = 8{,}80\,00\ldots$	$\sum_1^{20} b^2 = 8{,}80\,00\ldots$
$\bar{\bar{b}} = 0{,}60\,00$	$\bar{\bar{b}} = 0{,}60\,00$
$\sum_1^{20} E = 20{,}56\,00$	$\sum_1^{20} E = 2{,}28\,42$
$\sum_1^{20} \varepsilon^2 = 14{,}66\,65\,58$	$\sum_1^{20} \varepsilon^2 = 0{,}87\,71\,62\,83$
$\bar{\bar{\varepsilon}} = 0{,}85\,63\,36\,5$	$\bar{\bar{\varepsilon}} = 0{,}20\,66\,78\,0$
$r = +\,0{,}1768$	$r = -\,0{,}9891$
$\tau_r = 0{,}76$	$\tau_r = 28{,}48$

Für $f = n - 2 = 18$ entnimmt man Tabellenwerken[2]

$$t\,(95) = 2{,}10\,/\,t\,(99) = 2{,}88\,/\,t\,(99{,}9) = 3{,}92.$$

Gemäß der angeführten Definition findet man bei Verwendung des Eppendorf-Photometers eine *strenge Erfüllung* und bei Verwendung des Lange-Colorimeters eine *Nichterfüllung* des Lambert-Beerschen Gesetzes. Da vollkommen gleiche chemische Verhältnisse vorliegen, müssen die apparativen Voraussetzungen für diesen Befund verantwortlich sein. Die Nichterfüllung des Idealgesetzes bei Verwendung

des Lange-Colorimeters dürfte vorzugsweise durch die nicht lineare Charakteristik der in diesem Gerät vorhandenen Se-Photoelemente bedingt sein, wobei die Verhältnisse durch die noch merkliche Polychromasie des Lichtes zusätzlich verschlechtert sind. Das Beispiel zeigt, daß bei der Beurteilung photometrischer Analysenverfahren zwischen chemischer und apparativer Voraussetzung für die Erfüllbarkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes unterschieden werden sollte. Auch die Meßmethodik kann von Einfluß sein.

Abb. 1 zeigt die Regressionsgeraden im ε/b-Diagramm.

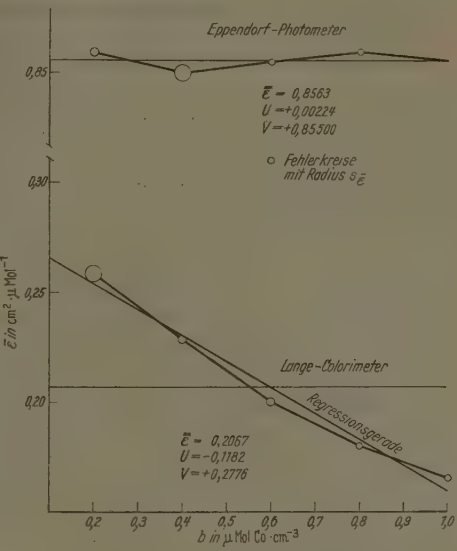


Abb. 1. Korrelation zwischen $\bar{\varepsilon}$ und b

Zusammenfassung

Die objektive Prüfung des Zahlenmaterials photometrischer Eichmessungen auf Erfüllung des Lambert-Beerschen Gesetzes kann nach einer einfachen linearen Korrelationsrechnung für die Größen ε (Extinktionskoeffizienten) und b (vorgegebene Konzentration) mit einer statistischen Prüfformel vorgenommen werden. Die praktische Anwendung der Formeln wird an 2 Beispielen gezeigt, die auch den Einfluß apparativer Verhältnisse auf die Möglichkeit der Erfüllung erkennen lassen. Es sollte daher bei der Beurteilung photometrischer Verfahren eindeutig zwischen chemischer und apparativer Grundlage der Erfüllbarkeit unterschieden werden. In einer folgenden Arbeit soll ein Vorschlag zur mathematischen Auswertung der Eichmessungen bei Erfüllung des Idealgesetzes gemacht und auf die Bedeutung der Blindwerte näher eingegangen werden.

Literatur

[1] Gottschalk, G., u. P. Dehmel: diese Z. **159**, 81 (1957/58). — [2] Graf, U., u. H. J. Henning: Formeln u. Tabellen d. math. Statistik, Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1953. — [3] Kortüm, G.: Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie, Berlin. Göttingen, Heidelberg: Springer 1955.

Dr.-Ing. G. Gottschalk, Osram-G.m.b.H., Berlin NW 87, Helmholtzstraße 4—8

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Literatur. G. Iwantscheff, *Das Dithizon und seine Anwendung in der Mikro- und Spurenanalyse.* 272 Seiten mit 41 Abbildungen und 24 Tabellen. Verlag Chemie GmbH., Weinheim/Bergstr. 1958. Preis Ganzl. 29,80 DM.

Die vorliegende Monographie des Dithizons gibt einen umfassenden Überblick über die Möglichkeiten zum Einsatz dieses Reagenses in der neueren Analytik. Das Werk ist in 5 Teile gegliedert. Teil A dient der theoretischen Einführung. In Teil B wird die allgemeine analytische Verfahrenstechnik bei Benutzung des Dithizons abgehandelt. Im ersten Abschnitt werden ausführlich die an Arbeitsplatz, Geräte und Reagentien zu stellenden Anforderungen besprochen. Bestimmungsverfahren bringt der zweite und Trennungsverfahren der dritte Abschnitt. Quantitative Einzelbestimmungen mit Hilfe des Dithizons werden in Teil C in übersichtlicher Form behandelt. Bei den wichtigsten „Dithizonmetallen" finden sich hier ausführliche Angaben über die Grundlagen der Bestimmung, die Störungen durch Fremdstoffe, Bestimmungsmethoden, Anwendungsmöglichkeiten und eine Auswahl typischer Analysenbeispiele. Teil D ist der qualitativen Analyse gewidmet und es finden sich wertvolle Hinweise über Trennungen und Einzelnachweise mittels Dithizons. Teil E mit Sonderanwendungen und ein Anhang mit umfangreichem Literaturverzeichnis sowie Register beschließen das Werk. Die Konzeption des Buches, die Interpretation des Stoffes, die sorgfältige Bearbeitung und Ausstattung tragen dazu bei, das Werk als wohlgelungen zu bezeichnen. Es wird helfen, die Dithizonmethoden sicherer und zuverlässiger in der Praxis anzuwenden. Dem Analytiker kann das Werk bestens empfohlen werden. W. Schneider

Über zufällige Störfehler bei röntgen-fluorescenzspektroskopischen Messungen berichten F. Ebert und A. Wagner[1]. Bei quantitativen Bestimmungen (Wolframröhre) an *Vorlegierungs-* und *Stahlproben* zeigte sich, daß deutlich erkennbare Linien mit konstanter Winkellage auftraten, die zunächst weder als K_α- noch als L_α-Linien einschließlich der höheren Ordnungen einem Element zugeordnet werden konnten. Man beobachtete bei der Untersuchung von γ-Eisen eine Linie, die nach der Wellenlänge der $WL_{\beta 1}$-Linie entsprach; es fehlt aber die $WL_{\alpha 1}$-Linie, die nach der Regel der letzten Linien mit doppelter Intensität hätte auftreten müssen. Diese Anomalie tritt bei reinem α-Eisen nicht auf. Verff. führen das auf den unterschiedlichen Kristallaufbau zurück. Ähnliche Beobachtungen werden bei der quantitativen Bestimmung von Nickel mit der NiK-Serie gemacht. Es ist demnach nicht zu umgehen, daß jeder Probekörper mit unbekannter Kristallstruktur wegen der ausgehenden Netzebenen-Interferenzen vorher geprüft wird. Es ist notwendig, hierbei mit derselben Röntgenröhre zu prüfen, mit der die fluorescenzspektroskopischen Messungen durchgeführt werden.

[1] Z. Metallkunde 48, 646—649 (1957). H. Specker

Über ein direkt anzeigendes Fluorimeter berichten L. Brealey und R. E. Ross[1]. Wesentlich bei diesem Gerät ist der automatische Ausgleich von Schwankungen der Lichtquelle im Empfängerteil; dieser wird durch einen kleinen Teil der Primärstrahlung gesteuert, der durch ein Regelsystem mit dem Empfänger des

emittierten Lichtes gekoppelt ist. Durch eine Stufenschaltung können große Konzentrationsbereiche gemessen werden. Ferner sind durch die große Empfindlichkeitsbreite Differentialmessungen möglich. Die angegebenen Stabilitäten der Meßwerte für Schwankungen von 190 bis 240 Volt der Netzspannung und die Konstanz der Analysenwerte in Abhängigkeit von der Brenndauer des Gerätes sind sehr befriedigend. Die Arbeit enthält eine Abbildung des neuen Fluorimeters, eine schematische Darstellung des Strahlenganges mit dem Verstärkerteil und die Küvettenanordnungen mit einer Durchlaufküvette.

[1] Analyst **82**, 769—773 (1957). Boots Drug Co. Ltd. Beeston, Nottingham (England). H. Specker

Spektralanalyse. Die einzige brauchbare Möglichkeit, bei der spektrochemischen Spurenbestimmung zu einer unabhängigen Eichung zu kommen, ist die *Anwendung des Zugabeverfahrens*[1], das auf der Linearität des Zusammenhangs zwischen dem Logarithmus der Konzentration und dem Logarithmus der Linienintensität beruht. Bekannte Nennkonzentrationen des zu bestimmenden Elementes werden den Proben zugesetzt, so daß man eine Reihe von Eichproben erhält, deren Gehalte bis auf eine, allen Proben gemeinsame, Restkonzentration bekannt ist. F. Rosendahl[2] stellt eine Untersuchung der statistischen Streuung der Restgehaltsbestimmung an, die Aufschluß über die Anwendbarkeit und die Genauigkeit dieser Eichmethode gibt. Das Ergebnis ist ein mathematisch geschlossener Ausdruck, der es gestattet, die Streuung der Restgehaltsbestimmung aus den Meßwertstreuungen und den Meßwerten selbst zu errechnen. Außerdem läßt die abgeleitete Gleichung erkennen, daß es wesentlich ist, geeignete Nennkonzentrationen zu wählen, um die Restgehaltsbestimmung unter optimalen Bedingungen durchführen zu können. Es werden auch die Fälle „nichtlinearer" Eichkurven diskutiert, in denen das Zugabeverfahren nur noch bedingt oder gar nicht mehr anwendbar ist. Im Anhang wird an Hand eines praktischen Beispiels eine Streuung der Restgehaltsbestimmung von etwa 4,5% relativ errechnet, wobei allerdings darauf hingewiesen wird, daß das günstige Ergebnis im wesentlichen auf der kleinen Streuung der Meßwerte beruht. Normalerweise muß mit einer Streuung von etwa 10% gerechnet werden.

[1] Duffendack, O. S., u. R. A. Wolfe: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **10**, 161 (1938). — [2] Spectrochim. Acta **10**, 201—212 (1957). Inst. Spektrochemie Dortmund-Aplerbeck. F. Rosendahl

Flammenphotometrie. E. Pungor und I. Kongoly Thege[1] untersuchten die flammenphotometrische Bandenemission und Eigenschaften von Kupfersalzen mit Hilfe eines Zerstäubungsbrenners ohne Nebelkammer. In Gegenwart verschiedener Anionen erscheint im sichtbaren Spektralgebiet bei 538 mμ ein Emissionsmaximum, welches in Anwesenheit von Essigsäure höher ist, durch Überchlorsäure niedriger und durch Schwefelsäure am niedrigsten wird. Die Emission ist in der Knallgasflamme größer, als in der durch Luftzufuhr erniedrigten Flammentemperatur und der Kupferkonzentration annähernd proportional. Bei Alkoholzusatz verläuft die Emissionskurve über ein Maximum, welches bei niedriger Alkoholkonzentration in Gegenwart von Überchlorsäure höher und steiler ist infolge der zunehmenden Löslichkeit des Kupfersulfats in saurer Lösung bzw. des höheren Wirkungsgrades der Zerstäubung. Das rasche Sinken der Emission bei höheren Alkoholgehalten ist eine Folge der Verminderung der Löslichkeit des Kupfersulfats. Aus den Versuchen geht hervor, daß die Emission vom Kupferoxydmolekül stammt; die Wirkung des Sulfats besteht darin, daß Kupferoxyd in der Flamme aus dem Sulfat schwerer entsteht als in Gegenwart anderer Anionen.

[1] Acta chim. Acad. Sci. hung. **13**, 1—7 (1957). Univ. Budapest (Ungarn).
J. Plank

Die Grundlagen der UV-Analyse eines Zweikomponentensystems werden von M. Ish-Shalom, J. D. Fitzpatrick und M. Orchin[1] ausführlich besprochen. Mißt man die Extinktionen bei zwei verschiedenen Wellenlängen λ' und λ'' und sind die molaren oder spezifischen Extinktionskoeffizienten der Komponenten x_1 und x_2 bei den Wellenlängen bekannt, dann lassen sich aus den bekannten Beziehungen (zwei Gleichungen mit zwei Unbekannten) die Gehalte berechnen. So gilt z. B. nach dem Simultangleichungsverfahren $x_2 = \frac{a'_1 - (A'/A'')a''_1}{(A'/A'')(a''_2 - a''_1) - (a'_2 - a'_1)}$; dabei bedeuten a_1' und a_1'' und a_2' und a_2'' die spezifischen Extinktionskoeffizienten der Substanzen x_1 und x_2 bei den Wellenlängen λ' und λ'', A' und A'' die gemessenen Extinktionen bei λ' und λ''. Für x_1 gilt $x_1 = \frac{c_1}{c_1 + c_2}$, für $x_2 = \frac{c_2}{c_1 + c_2}$ und daraus $x_1 + x_2 = 1$.

Die Rechnung vereinfacht sich, wenn die Gesamtkonzentration der Probenmischung bekannt ist. Dann gilt für $x_1 = \frac{a'_m - a'_2}{a'_1 - a'_2}$; a'_m ist hier der spezifische Extinktionskoeffizient $\left(a'_m = \frac{A'}{c_1 + c_2}\right)$ der unbekannten Mischung, der sich aus der gemessenen Extinktion A' und der bekannten Einwaage $(c_1 + c_2)$ leicht berechnen läßt. Sehr einfach wird die Ausrechnung und die Bestimmung, wenn die beiden Komponenten an einer Stelle im UV-Bereich den gleichen Extinktionskoeffizienten haben (Isosbestischer Punkt). Dann braucht man nur das Extinktionsverhältnis A'/A^i (A^i Extinktion am isosbestischen Punkt) der reinen Komponenten oder zweier bekannter Mischungen zu kennen und kann aus der Geraden direkt das Mischungsverhältnis ablesen. Die abgeleiteten Beziehungen sind am Beispiel von Mischungen aus *cis- und trans-Stilben* näher erläutert. Die Arbeit enthält die im einzelnen durchgeführten, bekannten mathematischen Ableitungen der oben angeführten Methoden und die Absorptionsspektren von cis- und trans-Stilben von 2500—3400 Å (Beckman DU-Spektralphotometer, 1 cm-Quarzküvetten).

[1] J. chem. Educat. **34**, 496—499 (1957). Univ. Cincinnati, Ohio (USA).

H. Specker

Ultrarotspektrometrie. *Die apparative Einrichtung zur genauen Dosierung und Verdünnung vorgegebener Kohlenoxydmengen* vor der Einfüllung in die *IR-Meßküvette* beschreiben H. Moureu, P. Chovin, L. Truffert und J. Lebbe[1]. Diese umfangreiche apparative Vorarbeit war notwendig, da die Eichproben für Kohlenoxyd gleicher oder verschiedener Herkunft im Gehalt um ± 10% schwanken. Die Arbeit enthält drei Abbildungen der verwendeten Apparatur und eine sehr ausführliche Darstellung des Arbeitsprinzips und der Versuchsergebnisse. Wegen der vielen Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden.

[1] Bull. Soc. chim. France **1957**, 1155—1161. Lab. Municipal, Paris (Frankreich).

H. Specker

Säulenchromatographie. H. van Duin[1] untersucht den *Gültigkeitsbereich der Beziehung: log R_t linearproportional n*, wobei R_t das in der Flüssig-flüssig-Verteilungschromatographie (in Säulen) gemessene Retentionsvolumen ist, vermindert um das Volumen der in der Säule befindlichen mobilen Phase, und n die Ordnungszahl eines Gliedes einer homologen Reihe darstellt. Um genügend Zahlenmaterial zu bekommen, wurden homologe Reihen gefärbter Abkömmlinge von *aliphatischen Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Säuren, Aminen, Mercaptanen und Alkylhalogeniden* untersucht. Leichtpetroleum, rein oder gemischt mit Tetrachlorkohlenstoff oder Benzol, diente als nichtpolare Phase. Nitromethan, NN'-Dimethylformamid, Formamid, Acetonitril, „Methylcellosolve", Methanol, Propylenglykol wurden rein,

gemischt miteinander oder mit geringen Prozentsätzen Wasser als polare Phasen verwendet. Als feste Phase wurden Silicagele angewendet, die nach A. H. GORDON, A. J. P. MARTIN und R. L. M. SYNGE[2] (sogen. G-Gele) oder nach H. J. NIJKAMP[3] (sogen. N-Gele) hergestellt waren. Die Untersuchungen ergaben, daß das Verhältnis zwischen maximaler Kapazität der festen Phase und dem Betrag ihrer Beladung von höchster Wichtigkeit ist. Wird das Gel mit einer gewissen Mindestbelastung belegt, ist die oben aufgeführte Beziehung unverändert gültig. Wird diese Beladung unterschritten, macht sich zunehmend eine Adsorption, sogenannte Flüssig-flüssig „interface"-Adsorption, bemerkbar (z. B. bei einem Gel mit 3 ml/g Maximalkapazität, das unter 2 ml/g beladen ist). Verf. empfiehlt das Gebiet der Interface-Adsorption allgemein für chromatographische Trennungen, es zeichnet sich durch eine einfache Arbeitsweise, milde Bedingungen und einheitliche Adsorptionsoberfläche aus, so daß es zur Trennung von labilen Substanzen besonders geeignet scheint.

[1] Nature (London) **180**, 1473 (1957). Inst. Dairy Res., Ede (Holland). — [2] Biochemic. J. **37**, 80 (1943). — [3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 448 (1954); vgl. diese Z. **143**, 445 (1955). D. JENTZSCH

Papierchromatographie. M. J. HENDRICKSON, R. R. BERUEFFY und A. R. MCINTYRE[1] beschreiben *eine neue Anordnung zur Ringchromatographie*, speziell zur Analyse von *Mischungen von Chlorophyllderivaten*. Bei dieser Anordnung (Abbildung im Original) wird die Papierscheibe zwischen zwei Glasplatten frei gehalten und durch einen Faden am Absinken gehindert. Das Laufmittel wird mit Hilfe eines Dochtes aus einem Vorratsbehälter mit konstanten Niveau entnommen. Das Papier wird von einer unter der Apparatur angebrachten Lichtquelle beleuchtet und kann von einem darüber angeordneten Farbfilmapparat zusammen mit durchsichtigen mm-Skalen photographisch aufgenommen werden. Da die untersuchten Substanzen stark gefärbt sind, treten die Ringe auf dem Chromatogramm deutlich hervor. Die statistische Auswertung der bei der Trennung von *Rhodochlorindimethylester* und *Purpurin-18a-monomethylester* gewonnenen Meßwerte ergibt folgende Beziehungen zwischen den von der Lösungsmittelfront bzw. den Substanzfronten umschlossenen Flächen A_s bzw. A_r bzw. A_p und der Entwicklungszeit: $\log A_s = 1{,}73054 + 0{,}90936 \log t$; $\log A_r = 1{,}76121 + 0{,}87116 \log t$; $\log A_p = 1{,}81457 + 0{,}79680 \log t$. Daraus sind Beziehungen in der allgemeinen Form: $\log R_f = \log k + b \cdot \log t$ für die R_f-Werte abgeleitet worden. Verff. teilen die R_f-Werte verschiedener Chlorophyllderivate mit den Laufmitteln Aceton-Benzol-Hexan (10 : 20 : 70) und Aceton-Hexan (30 : 70) für Laufzeiten von 500 min mit (Tab. im Original).

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1810—1815 (1957). Univ. Omaha, Nebr. (USA). H. HARTKAMP

Eine von A. S. KERTES[1] aus Gleichgewichts- und Verteilungsbetrachtungen abgeleitete Gleichung beschreibt *die zwischen den Stabilitätskonstanten K von Metallkomplexen und deren aus papierchromatographischen R_f-Messungen errechneten R_M-Werten* [$R_M = \log (1/R_f - 1)$] *bestehenden Zusammenhänge*: $pK_1 - pK_2 = R_{M_1} - R_{M_2}$. Diese Gleichung gilt, sofern die zu vergleichenden Komplexe gleichartige Konfigurationen besitzen und sofern die R_f-Werte in einem gemeinsamen Chromatogramm gemessen werden. In diesem Falle kann sie zur Ermittlung relativer Stabilitäten benutzt werden. Für jedes einzelne Metall ist der R_M-Wert eine lineare Funktion des negativen Logarithmus der Komplexbildnerkonzentration im Laufmittel, so lange sich die Natur des Komplexes nicht ändert. Die Anwendung der Gleichung wird an mehreren Beispielen erläutert.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 570—574 (1957). Hebrew Univ., Jerusalem (Israel). H. HARTKAMP

Beziehungen zwischen R_f-Werten und Dielektrizitätskonstanten in der Papierchromatographie. Nach Untersuchungen von A. S. KERTES[1] lassen sich die papierchromatographischen R_f-Werte zahlreicher anorganischer Salze *(LiCl, NaCl, KCl, Lithiumcitrat, Natriumcitrat, Kaliumcitrat, $SrCl_2$, $BaCl_2$, $RaCl_2$, $CaBr_2$, $CuBr_2$, $PbBr_2$)* sowie verschiedener organischer Substanzen *(Pikrinsäure, Methylrot, Bromkresolpurpur, 8-Hydroxychinolin, Essigsäure, Propionsäure, Caprylsäure, Korksäure, Azelainsäure)*, sofern als Laufmittel mit Wasser völlig mischbare Lösungsmittel wie Methanol, Äthanol, Aceton, Propanol verwendet werden, über weite Bereiche als lineare Funktionen der mit dem Wassergehalt ansteigenden Dielektrizitätskonstanten der Laufmittel darstellen. Die Messung der R_f-Werte und der Dielektrizitätskonstanten der Laufmittelgemische (Tabelle im Orig.) müssen bei gleicher und konstanter Temperatur vorgenommen werden.

[1] Research, **9**, Suppl. Nr. 2, 50—57 (1956). Univ. Jerusalem (Israel).
H. HARTKAMP

Papierchromatographie der Metallkomplexe. A. S. KERTES[1] gelangt zu Aussagen über das *Austauschvermögen verschiedener Liganden* auf Grund der papierchromatographisch in Laufmitteln aus Butanol und n-, 2n-, 3n-, 4n- und 6n-Essigsäure, Monochlor-, Dichlor- oder Trichloressigsäure gemessenen R_f-Werte der *Acetate, Monochlor-, Dichlor- und Trichloracetate von Cer, Lanthan, Calcium, Magnesium, Zink, Cadmium und Kupfer.* Aus einer großen Anzahl von Messungen (Tabelle im Original) schließt der Verf. auf folgende Verdrängungsreihe: Acetat < Chloracetat < Dichloracetat < Trichloracetat. Entsprechend dem starken Austauschvermögen der Trichloressigsäure, dem eine relativ große Komplexstabilität entspricht, sind die in Laufmitteln mit Trichloressigsäure gemessenen R_f-Werte weitgehend vom Anion des eingesetzten Metallsalzes unabhängig.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 470—475 (1957). Hebrew Univ., Jerusalem (Israel).
H. HARTKAMP

Y. SERVIGNE und CL. DUVAL[1] beschreiben die *papierchromatographische Trennung folgender Anionen* im Mikrogrammaßstab: S^{2-}, SH^-, SO_3^{2-}, $S_2O_5^{2-}$, SO_4^{2-}, SO_4H^-, $S_2O_7^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$, $S_2O_6^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$ und $S_2O_8^{2-}$. Es wird 16 Std lang auf Papier Typ Arches 302 aufsteigend chromatographiert. Die beiden verwendbaren Lösungsmittel sind Mischungen aus 75 Vol-% n-Butanol und 25 Vol-% Wasser (*I*) bzw. 75 Vol-% Isopropanol und 25 Vol-% Wasser (*II*). Das Sichtbarmachen der Flecken nach dem Verdampfen des Lösungsmittels geschieht mit 0,02%iger wäßriger Lösung von Fuchsin für die Sulfite und etwa 1%iger wäßriger Lösung von Silbernitrat für die Sulfide; für die Anionen $S_2O_5^{2-}$, SO_4^{2-}, $S_2O_6^{2-}$, SO_4H^-, $S_4O_6^{2-}$ und $S_2O_7^{2-}$ wird eine gesättigte äthanolische Lösung von Benzidin in Verbindung mit einer etwa 0,01 n Kaliumpermanganatlösung verwendet, wobei man blaue Flecken auf braunem Grund erhält. Die Nachweisgrenze liegt in einem Tropfen von 0,01 ml bei 5 μg. Thiosulfate lassen sich mit einer etwa 1%igen Eisen(III)-chloridlösung in Verbindung mit einer Kaliumhexacyanoferrat(III)-lösung gleicher Konzentration durch den blaugrünen Flecken nachweisen. Persulfate werden mit einer 0,05%igen Lösung von Benzidin in verdünnter Essigsäure erkannt. Um möglichst runde Flecken zu erhalten, wird mit etwa 0,1%igen Lösungen gearbeitet. Für die einzelnen Ionen sind in den beiden Lösungsmittelgemischen *I* und *II* folgende R_f-Werte erhalten worden: SO_4^{2-} 0, 0,43; $S_3O_3^{2-}$ 0, 0,35; $S_2O_8^{2-}$ 0,36, 0,50; $S_2O_6^{2-}$ 0, 0,38; SO_3^{2-} 0,03, 0,11; S^{2-} 0, 0,32; $S_2O_5^{2-}$ 0, 0,34; SO_4H^- 0, 0,33; $S_4O_6^{2-}$ 0,02, 0,39; $S_2O_7^{2-}$ 0,57, 0,51.

[1] C. R. Acad. Sci. **245**, 1803—1804 (1957). École Nat. Sup. Chimie, Paris (Frankreich).
D. JENTZSCH

G. Högström[1] schlägt *neue Fließmittel für die papierchromatographische Entwicklung von Aminosäuren, Zuckern und organischen Säuren* vor. *Aminosäuren* entwickelt man zunächst 30 Std lang auf Whatman-Papier Nr. 4 mit Methyläthylketon-Aceton-Wasser (3 : 1 : 0,6) (*I*), wobei Phenylalanin mit etwa 40 cm Laufweg den höchsten R_f-Wert zeigt. Auf einem Bezugschromatogramm läßt man Prolin und Valin mitlaufen, bestimmt mittels Ninhydrinlösung (0,2% in Aceton mit 0,1% Essigsäure und etwas Kollidin) deren Position, schneidet den Streifen zwischen diesen beiden Säuren durch und entwickelt beide Teile, nachdem man senkrecht zu ihnen einen neuen Papierstreifen angeheftet hat, mit Methyläthylketon-Aceton-Wasser-Ameisensäure (3 : 1 : 1 : 0,1) (*II*) weitere 30 Std. *I* kann auch im Mischungsverhältnis 15 : 3 : 2 verwendet werden. Enthält das Analysenmaterial Salze, so müssen diese vor der Chromatographierung entfernt werden. Zu diesem Zweck bringt man das in Wasser gelöste Säuregemisch im Abstand von 5 cm von der Schmalseite auf einen Papierstreifen 21 × 5 cm, trocknet, legt den Streifen zwischen 2 Glasplatten von 16 × 6 cm Größe und wäscht die Aminosäuren mit Aceton-Wasser-Ammoniak (7 : 3 : 0,4) in den nicht bedeckten Teil des Papieres, wozu etwa 8 Std benötigt werden. — *Zucker* entwickelt man mit *I*, wobei bei 16stündigem Durchfluß eine Laufstrecke von 40 cm (Ribose) erreicht wird und macht sie durch Tauchen des getrockneten Chromatogrammes in Lösungen von Silbernitrat oder Anilinhydrogenphthalat sichtbar. — Zur Trennung von *organischen Säuren* verwendet man Whatman-Papier Nr. 1 und als Fließmittel Methyläthylketon-Aceton-Wasser-Ameisensäure (80 : 6 :12 : 2). Zur Lokalisierung taucht man die getrockneten Chromatogramme in die Mischung eines Teiles einer 1%igen Lösung von Bromphenolblau in 95%igem Alkohol, die auf Rot neutralisiert wird, mit 5 Teilen Petroläther. — Das Original enthält eine Skizze der Entsalzungsvorrichtung und Tabellen mit den R_f-Werten der wichtigsten Aminosäuren, Zucker und organischen Säuren.

[1] Acta chem. scand. (Kopenhagen) **11**, 743—745 (1957). Wenner Grens Inst., Stockholm (Schweden). K. Söllner

Papierelektrophorese. *Eine Übersicht über die Papierelektrophorese* gibt J. Musil[1]. Er bespricht die Grundlagen, Apparatur, Arbeitsweise, Detektion (Sichtbarmachung), die Bewertung der Resultate, Anwendungen usw. In der Arbeit werden 194 Literaturangaben zitiert.

[1] Československ. Farmacie **6**, 527—537 (1957) [Tschechisch]. Univ. Prag. Z. Stejskal

Z. Pučar beschreibt eine *Starkstrom- und Hochspannungsapparatur zur elektrophoretischen Trennung der Halogenkomplexe von Hg^{II}, Bi^{III}, Cd^{II}, Pb^{II} und Cu^{II}* in 0,1 bis 6n Salzsäure auf 660 mm-Papierstreifen von 1 cm Breite in horizontaler Lage. Die hierfür entwickelte Apparatur besteht aus Polyvinyl und enthält ein inneres Gefäß mit den mit Grundelektrolytlösung gefüllten Elektrodenräumen aus Glas (600 ml) mit Platinelektroden. Der Streifen liegt mehrfach punktförmig gestützt im Kühlmittel (schweres Benzin, 15 l), das laufend umgepumpt und mit Kühlwasser gekühlt wird. Die Benzinoberfläche ist durch Kohlendioxyd geschützt. Strichförmig werden 0,01 ml der 0,1 bzw. 0,05 Grammatom/l enthaltenden Lösungen aufgegeben (Bi mit HCl angesäuert) und je nach Konzentration der zum Tränken des Streifens verwendeten Salzsäure mit bis über 250 mA (200—3000 V) der Elektrolyse unterworfen. Die Dauer der Elektrolyse wird so bemessen, daß das Produkt aus Feldstärke und Zeit etwa 15 $V \cdot h \cdot cm^{-1}$ beträgt. Der Streifen wird anschließend spiralenförmig auf den Einsatz eines Exsiccators gelegt, der dann ausgepumpt und mit etwa Schwefelwasserstoff beschickt wird. Nach Einsaugen von etwa 10 ml konz. Ammoniaklösung in den Exsiccator sind die Zonen in 1—10 min

entwickelt. In Abb. 1 sind die gemessenen scheinbaren Beweglichkeiten (gestrichelte Kurven) und die berechneten wahren Beweglichkeiten (ausgezogene Linien) zusammengestellt. Der elektroosmotische Effekt, mit Glucose bestimmt, war unabhängig von der Salzsäurekonzentration stets — 0,5, d. h. gegen die Kathode gerichtet.

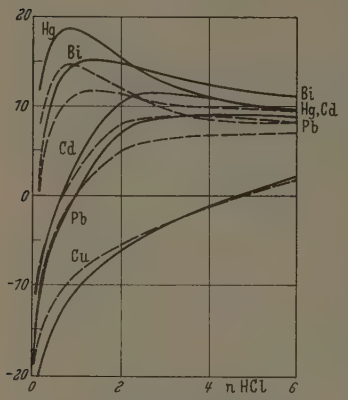


Abb. 1. Elektrophoretische Wanderung von Metallchlorokomplexen in 0,1 bis 6n Salzsäure nach PUČAR

Sowohl in 1n, wie in 2 oder 6n Salzsäure wird eine vollständige Trennung des Gemischs Hg-Bi-Cd-Pb-Cu erreicht. Die Reproduzierbarkeit der Resultate liegt bei $\pm$ 5%, sie fällt zu niederen Salzsäurekonzentrationen ab, da dann verwaschene Zonen auftreten und das Verhältnis von aufgegebener Menge und Konzentration des Grundelektrolyten ungünstig wird.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 476—484 (1957). Inst. Ruder Bošković, Zagreb (Jugoslawien). K. CRUSE

Über die Abhängigkeit der Beweglichkeiten von der Konzentration des Metallions berichtet Z. PUČAR[1] in einer zweiten Mitteilung[2] nach Messungen in 0,1 bis 1n Salzsäure mit den Metallsalzen als Nitrat oder Acetat und in Mengen zwischen 0,1 und 1,2 Grammatom/l. Die Abhängigkeit der Beweglichkeiten der Chlorokomplexe von der Salzsäurekonzentration erweist sich danach bei Konzentrationen unter 1n als bedeutend und bei größeren Konzentrationen als unbedeutend. Mit wachsender Konzentration und steigendem Volumen der applizierten Metallsalzlösung wächst die kationische und sinkt die anionische Beweglichkeit. Cd-Lösungen zeigen in 0,1 und 0,5n Salzsäure zwei getrennte Zonen, also die Existenz verschiedener Komplexe an, in 1n Salzsäure und bei Cd-Konzentrationen unter 0,2 Grammatom/l aber nur eine. Mehrere Zonen werden auch an Bromo- und Jodo-Komplexen des Cd beobachtet, in einigen Fällen auch bei anderen Metallkomplexen.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 485—488 (1957). [2]) 1. Mitteilung vgl. das vorstehende Referat. K. CRUSE

Das analytische Arbeiten mit radioaktiven Substanzen schildern R. C. SHANK, J. E. REIN, G. A. HUFF und F. W. DYKES[1]. Vier Arbeitsmethoden werden erwähnt: 1. Verdünnen der Probe und Analyse eines aliquoten, nicht mehr schädlichen Anteils auf übliche Weise. 2. Abtrennung des zu bestimmenden Teils aus der radioaktiven Lösung durch Ionenaustauscher oder Extraktion. 3. Die „ferngesteuerte Analyse", bei der sich die Substanzen hinter einer Schutzwand aus Blei befinden. 4. Die „In-line"-Analyse für hochradioaktive Proben. — Apparaturen für die analytischen Manipulationen, wie Abpipettieren, elektrolytische Auflösung von Metallen, potentiometrische, amperometrische und konduktometrische Titrationen werden besprochen. Ferner werden die colorimetrische Analyse und die Konzentrationsbestimmung durch Messung der Fallgeschwindigkeit eines Tropfens in einer geeigneten Flüssigkeit aufgeführt. — Die Laboratoriumseinrichtungen sind etwas verschieden, je nachdem, ob es sich mehr um einzelne Untersuchungen oder um Serienanalysen handelt. (27 Abb. im Original.)

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1730—1739 (1957). Phillips Petroleum Co., Idaho Falls, Id. (USA). G. DENK

Thermometrische Titrationen. S. T. Zenchelsky und P. R. Segatto[1] beschreiben eine *elektrische Einrichtung zur Registrierung der 1. bzw. 2. Differentialquotienten von Titrationskurven* (Temperatur/Zeit bzw. Temperatur/Volumen) bei thermometrischen Titrationen. Durch die Aufzeichnung der Differentialquotienten an Stelle der eigentlichen Titrationskurven läßt sich die Bestimmung des Äquivalenzpunktes leichter und genauer durchführen. (Beispiel: Titration von Lauge mit 0,5n und 0,25n Säure).

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1856—1858 (1957). Univ. New Brunswick, N. J. (USA). H. Wunderlich

Elektrochemische Reduktion von Wasser und seinen Ionen. J. Coupez[1] hat die bei der elektrochemischen Reduktion von Wasser und seinen Ionen an platiniertem Platin in mit Natriumchlorid als Leitsalz versetzten Salzsäure- und Natronlaugelösungen (p_H von 0,9—12,6) gemessenen Polarisationskurven quantitativ theoretisch interpretieren können unter der Voraussetzung, daß die Gleichgewichte $2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$ (I) und $2H_2O + 2e \rightleftharpoons H_2 + 2OH^-$ (II) als selbständige elektrochemische Reaktionen maßgebend sind (wobei H_2O als ein Komplex des H^+ aufgefaßt wird) und daß sich beide Gleichgewichte an Platin schnell einstellen, daß die Dissoziations- bzw. Rekombinationsgeschwindigkeiten für H_2O sehr viel größer als die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellungen sind und daß die Gesetze des chemischen Gleichgewichts in der Nähe der Elektrode gelten. Für die Analytik resultiert als wesentliches Ergebnis, daß eine Wasserstoffelektrode in sauren und alkalischen Lösungen zwar in jedem Fall, in neutralen Lösungen aber (oder bei $< 5 \cdot 10^{-5}$ m Säure bzw. 10^{-4} m Base) nur bei Pufferung korrekt funktionieren kann.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 582—591 (1957). École Sup. Phys. Chim. Ind., Paris (Frankreich). K. Cruse

In einer zweiten Meßreihe hat J. Coupez[1] *Polarisationskurven von Lösungen schwacher Säuren und von Puffergemischen* an der platinierten Platinelektrode untersucht und betont, daß die Auffassung des H_2O als eines H^+-Komplexes sich vorzüglich verallgemeinern läßt, wenn z. B. CH_3COO^-, $H_2PO_4^-$, C_5H_5N oder BO_2^- als komplexbildende Basen aufgefaßt werden, da sich auch diese Polarisationskurven quantitativ mit dem Gleichgewicht $2HA + 2e \rightleftharpoons H_2 + 2A^-$ deuten lassen.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 300—307 (1957). K. Cruse

Über chelatometrische Titrationen im Ultramikromaßstab mit potentiometrischer Endpunktsanzeige berichten F. S. Sadek und C. N. Reilley[1]. Verff. verwenden für ihre Untersuchungen ein zu diesem Zweck entwickeltes Titrationsgefäß mit Stickstoffrührung und Quecksilberelektrode in Gegenwart von Hg-Chelaten. Im ersten Teil der Arbeit untersuchen Verff. den Einfluß von Faktoren, die sich beim Übergang zu Titrationen im Ultramikromaßstab bemerkbar machen. Es sind dies u. a.: Halogenionen, Luftsauerstoff, Zusammensetzung des Puffergemisches, Oberflächengröße der Hg-Elektrode, Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit, Konzentration an Hg-Chelat und Vorbehandlung der verwendeten Glasgefäße. Titriert wird mit ÄDTA-Lösungen aus einer Ultramikrobürette (Gesamtvolumen 0,1 ml, unterteilt in 0,0001 ml). Im zweiten Teil der Arbeit werden die Ergebnisse von Titrationen verschiedener Metalle (10^{-5}—10^{-6} molare Lösungen) bei p_H-Werten zwischen 2 und 10 wiedergegeben. [Kleinste bestimmte Mengen (in μg): Cu: 0,073 $\pm$ 0,005; Pb: 1,81 $\pm$ 0,085; Ca: 0,5 $\pm$ 0,1; Ba: 5—10 (zu kleiner Potentialabfall); Ni: 2,98

$\pm$ 0,03; Co: 2,94 $\pm$ 0,2; La: 1,43 $\pm$ 0,027; Mn: nicht bestimmbar; Al: 1,23 $\pm$ 0,1; Hg 2,10 $\pm$ 0,055; Bi: 2,49 $\pm$ 0,056].

[1] Microchemic. J. **1**, 183—201 (1957). Univ. Chapel Hill, N. C. (USA).
H. WUNDERLICH

Zur Analyse von 10^{-6} bis 10^{-9} m Lösungen von Metallen verwenden R. D. DEMARS und I. SHAIN[1] die anodische Wiederauflösung des durch Elektrolyse am hängenden Quecksilbertropfen abgeschiedenen Metalls, die ähnlich einer polarographischen Aufnahme bei stetig veränderter Spannung an der Stromspannungskurve verfolgt wird und zu „Spitzenpolarogrammen" führt. Der Quecksilbertropfen hat eine Oberfläche von 0,0587 cm², die Spannungsänderung beträgt 0,5 V je 24 sec bei einem Zellenwiderstand von 900 Ohm. Die im einzelnen früher beschriebene Apparatur[2] besteht aus einer Polystyrolzelle mit Magnetrührer. Elektrolysiert wird bei einem gegenüber dem Halbstufenpotential um 0,2 V negativeren Kathodenpotential über eine bestimmte Zeit, die 5 min bei 10^{-7} m Lösung, 15 min bei 10^{-8} m und 60 min bei 10^{-9} m Lösungen betragen soll. Wird der Grundstrom eliminiert, so ist der Spitzenstrom eine lineare Funktion der Konzentration und der Dauer der Elektrolyse, wie an Lösungen von Cd^{2+} und Tl^{+} in 0,1 m Kaliumchloridlösung bewiesen wird. Auch Gemische lassen sich auf diese Weise analysieren, wenn sich wie z. B. für Cd—Zn-Lösungen die anodische Wiederauflösung und die übliche kathodische Polarographie für das Metall höheren Gehalts kombinieren lassen. Die Analyse der extrem verdünnten Lösungen erfordert besonders sorgfältige Vorreinigungen der Meßzelle, die beschrieben werden. Der Fehler der Analysen liegt bei rund 2—4%.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1825—1827 (1957). Univ. Madison, Wis. (USA). — [2] Ross, J. W., R. D. DEMARS and I. SHAIN, Analyt. Chemistry **28**, 1768 (1956); vgl. diese Z. **157**, 445 (1957).
K. CRUSE

Für die Titration von Säuren, die keine Protolyte sind, (LEWIS-Säuren) gibt M. VAILLANT[1] einige Beispiele. So lassen sich z. B. die sauren katalytisch wirksamen Gruppen in Aluminiumsilicaten mit n-Butylamin und p-Dimethylaminoazobenzol als Indicator in einer Aufschlämmung in Benzol titrieren. Voraussetzung ist, daß der Indicator eine viel schwächere Base als das Titrationsmittel ist. Als weiteres Beispiel wird die Titration von Triäthylaluminium, in Gasöl gelöst, mit einer eingestellten Chinolinlösung beschrieben. Die „Säure" Triäthylaluminium bildet mit der „Base" Chinolin einen gelb gefärbten (1 : 1)-Komplex. Der Endpunkt kann am besten durch eine photometrische Titration bestimmt werden. Am Endpunkt der (1 : 1)-Stufe bildet sich der rote weniger stabile (2 : 1)-Komplex. Diese zweite Stufe kann für die Titration von Äther benutzt werden, da der Äthyläther in seinen basischen Eigenschaften mit dem Chinolin vergleichbar ist. Aromatische Äther haben keinen definierten Endpunkt, da die freien Elektronen am Sauerstoff durch die π-Elektronen des aromatischen Ringes sehr stark in der Säure-Basefunktion behindert sind. Die Arbeit enthält keine Analysenvorschriften. Sie behandelt sehr ausführlich die Theorie und die allgemeinen Voraussetzungen für die Titration von nicht protolytischen Säuren (Säuren nach der Definition von LEWIS).

[1] Chim. analytique **39**, 413—417 (1957).
H. SPECKER

Für alkalimetrische Titrationen im wasserfreien Medium empfehlen C. HENNART und E. MERLIN[1] die Verwendung von *Propionsäure*[2] anstatt der meist üblichen Essigsäure. Bei der potentiometrischen Titration mit Glaselektroden ist der Potentialsprung am Äquivalenzpunkt in Propionsäure wesentlich höher als in

Essigsäure. — Titriert werden *Natriumacetat* und *Pyridin* mit einer 0,02 n Lösung von Perchlorsäure in Eisessig bzw. Propionsäure.

[1] Chim. analytique **40**, 20 (1958). Orgasynthèse, Lab. de Vitry, Seine (Frankreich). — [2] Vgl. auch HENNART, C., u. E. MERLIN: Chim. analytique **39**, 385 (1957); vgl. diese Z. **162**, 374 (1958). G. DENK

Über spektralphotometrische Titrationen mit alkalischer Hexacyanoferrat(III)-lösung als oxydierender Maßflüssigkeit berichten M. G. BAPAT und S. V. TATWAWADI[1,2] In alkalischer Lösung lassen sich *arsenige Säure*, *Hydrazinsulfat*, *Thiosulfat* und *selenige Säure*, die drei letzten in Gegenwart von Osmiumtetroxyd als Katalysator, oxydimetrisch titrieren. Das Titrationsende wird aus den vom Endpunkt ansteigenden, photometrisch gemessenen Extinktionswerten (450—480 mμ) des überschüssigen Reagenses ermittelt. Zur Titration von dreiwertigem Arsen und von Hydrazinsulfat soll die Lösung 5—6% freies Alkali (NaOH oder KOH) enthalten. Selenige Säure kann in kleinen Mengen (10^{-3} Mol) indirekt durch jodometrische Bestimmung mit Thiosulfat und Titration des letzteren mit Kaliumhexacyanoferrat (III) bestimmt werden.

[1] Naturwissenschaften **44**, 557—558 (1957). Hindu Univ. Banaras (Indien). — [2] Siehe auch DESHMUKH, G. S., u. M. G. BAPAT: diese Z. **156**, 105, 273 (1957). H. HARTKAMP

III. Analyse organischer Stoffe

2. Qualitative und quantitative Analyse

Zur Ultramikroanalyse von Gemischen verbrennlicher organischer Stoffe, z.B. von Kohlenwasserstoffgemischen, empfiehlt J. JURÁNEK[1] die *gaschromatographische Trennung* mit darauffolgender Verbrennung der getrennten Bestandteile und photocolorimetrischer Erfassung der entstandenen Kohlensäure nach dem früher beschriebenen sehr empfindlichen Verfahren[2]. Bei der Chromatographie dient elektrolytisch erzeugter Sauerstoff als Trägergas, der zur Befreiung von CO_2-Spuren durch 3 Waschflaschen geleitet wird, von denen zwei mit 50%iger Kalilauge und eine mit 0,1 n $Ba(OH)_2$-Lösung beschickt sind. Der Sauerstoff passiert anschließend ein Trockenrohr mit Chlorcalcium, das zur Entfernung von organischen Beimengungen im Sauerstoffstrom auf 350—400° C erhitzt worden ist. Vor Eintritt in das Reinigungs- und Trockensystem wird dem Sauerstoff das zu untersuchende Gas (200 ml) so beigemengt, daß seine Konzentration in die Grenzen 10 $^{-2}$ bis 10^{-5} Vol-% fällt. Die U-förmige chromatographische Säule, deren Adsorbent (Silicagel) ebenfalls durch Erhitzen im Sauerstoffstrom von organischen Verunreinigungen befreit worden ist, wird bei der Analyse zunächst auf eine Temperatur unter — 50° C gekühlt. Bei dieser Temperatur werden alle Kohlenwasserstoffe einschließlich Methan praktisch vollständig im ersten Teil der Säule zurückgehalten. Steigert man dann die Temperatur allmählich bis auf + 100° C, so können die einzelnen Gasbestandteile (CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}) glatt voneinander getrennt gewonnen werden. Die Gase werden dann durch das Verbrennungsrohr (9 mm ⌀, 12 cm Länge) geleitet, der Platindraht (0,2—0,3 mm ⌀) als Verbrennungskatalysator enthält und elektrisch auf 1100° C geheizt wird. Die Bestimmung des entstandenen Kohlendioxyds erfolgt in der früher beschriebenen Apparatur[2], die unmittelbar an das Verbrennungsrohr angeschlossen wird.

[1] Chem. Listy **51**, 2280—2286 (1957) [Tschechisch]. Inst. f. Erdölforsch. Brno (Brünn) (ČSR). — [2] JURÁNEK, J.: Chem. Listy **51**, 716 (1957); vgl. diese Z. **163**, 146 (1958). A. KURTENACKER

Jodzahlbestimmung. W. Awe und B. Grote[1] untersuchen die Bestimmung von Jodzahlen unter Zusatz von Quecksilber(II)-acetat zu den Reagentien. Anhand von zahlreichen Literaturbeispielen und eingehenden eigenen Untersuchungen klären sie die Vorteile, die ein Quecksilberacetatzusatz auf den Reaktionsverlauf hat. Die größere Löslichkeit von Quecksilberacetat im Vergleich zu der des Quecksilberchlorids bedingt eine stärkere katalytische Wirkung des ersten. Die Verff. schlagen daher vor, für Schnellbestimmungen einen Zusatz von 10 ml einer 2,5%igen Quecksilberacetatlösung in Eisessig (bei Ricinusöl nur 2,5 ml) anzuwenden. Bei Ölen, die ungesättigte Hydroxyfettsäuren enthalten, sowie bei einer Reaktionsdauer von mehr als 2—5 min, wird besser auf den Zusatz verzichtet. Bei längerer Einwirkungszeit halten die Verff. eine substituierende Wirkung des Quecksilberacetats für wahrscheinlich, wenn Jod enthaltende Reagentien angewandt werden. Dies ist zwar nicht der Fall bei den JZ-Bestimmungen nach H. P. Kaufmann mit Brom-Natriumbromid in absol. Methanol. Da aber diese Methode mit und ohne Quecksilberacetatzusatz nach 2 min gute Werte ergibt, erübrigt sich ein solcher Zusatz auch in diesem Fall.

[1] Fette u. Seifen **59**, 733—736 (1957). Techn. Hochsch. Braunschweig.

Hanna Ritzel

Zur Bestimmung der Peroxydgruppe entwickeln H. Roth und P. Schuster[1] eine im wesentlichen dem Halbmikroverfahren von R. Criegee[2] entsprechende Mikromethode. — Nach der beschriebenen Versuchsausführung werden *Persäuren, Hydroperoxyde, Hydroxy-* und *Dihydroxydialkylperoxyde, Diacylperoxyde, Hydroperoxydester und Ozonide* bei Zimmertemperatur quantitativ erfaßt. Zur quantitativen Reduktion der *Dialkylperoxyde* und dimeren Ketonperoxyde ist meist Erwärmung erforderlich. Di-tert.-butylperoxyd und trimere Ketonperoxyde werden auch in der Wärme nur unvollständig gespalten. Bei Gegenwart von Wasserstoffperoxyd muß dieses zuvor mit Cer(IV)-sulfatlösung titriert werden. — *Arbeitsweise.* In ein Eisessig enthaltendes Erlenmeyer-Kölbchen von 10—15 ml mit Schliffstopfen werden 5—10 mg der Probe eingewogen. Nach Verdrängung der Luft durch Hinzugabe von 2 haselnußgroßen Stückchen Trockeneis oder durch Hindurchleiten von Kohlensäure oder Stickstoff werden 2 ml einer durch Auflösen von 1,5 g Kaliumjodid in 10 ml Eisessig bei Anwesenheit von etwas Trockeneis hergestellten Reduktionslösung hinzugegeben. Das Gemisch wird nach Zustopfen des Kölbchens für 15 Std im Dunkeln abgestellt, worauf man das frei gewordene Jod mit 0,01 n Natriumthiosulfatlösung nach Zugabe von einigen Körnchen Stärke titriert. Man findet Prozent aktiver Sauerstoff = ml 0,01 n $Na_2S_2O_3 \cdot 0{,}08 \cdot 100/\text{mg}$ Substanzeinwaage. Bei Vermeidung von Sauerstoffzutritt erübrigt sich eine Blindwertbestimmung. — Für hochmolekulare, *benzollösliche Peroxyde* eignet sich sehr gut die *colorimetrische Bestimmung des aktiven Sauerstoffs* mit der Leukobase des Methylenblaus, wobei in homogener Phase gearbeitet wird. Die Analysendauer beträgt etwa 3 min.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 840—843. BASF, Landwirtschaftl. Versuchsanst. Limburgerhof. — [2] Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie, Verlag Thieme 4. Aufl., Bd. 2. Vgl. auch Criegee, R., W. Schorrenberg u. J. Becker: Liebigs Ann. Chem., **565**, 7 (1949).

E. Förster

Chromatographische Analyse organischer Peroxyde. M. H. Abraham, A. G. Davies, D. R. Llewellyn und E. M. Thain[1] beschreiben die Trennung und Bestimmung von 13 organischen Peroxyden *(Pinan-, 1-Phenyläthyl-, 1-Phenylpropyl-, 2-Phenyl-2-propyl-, 2-Phenyl-2-butyl-, 1,2,3,4-Tetrahydro-1-naphthyl-, Decahydro-9-naphthyl-, Triphenylmethyl-, Tri(p-nitrophenyl)-methylhydroperoxyd, tert. Butylperbenzoat, tert. Butyldiperterephthalat, Benzoylperoxyd und Diphenyl-methyl-*

9-xanthenylperoxyd) durch Papierchromatographie oder Gaschromatographie. — *Arbeitsweise.* Auf den mit Äthylenglykol und Chloroform (mit Glykol gesättigt) behandelten Papieren (Whatman Nr. 1 und 4) konnten gute Ergebnisse erhalten werden. Befriedigender war das Arbeiten mit der "reversed-phase"-Chromatographie: Whatman-Papier Nr. 4 wird in einer 5%igen Lösung von Silicon M. S. 1107 (Fa. Hopkin und Williams) in Cyclohexan eingeweicht und dann bei 110° C 1 Std getrocknet. Ungefähr 10 μl einer 1%igen Lösung des Peroxyds werden auf die Basislinie aufgebracht und das Papier wird zur Gleichgewichtseinstellung 1 Std lang im Dampf der unteren Schicht eines Gemisches aus Wasser, Äthanol und Chloroform (6:10:10) belassen. Schließlich wird mit der oberen Schicht aufsteigend chromatographiert. Die Flecken werden mit frisch hergestellter Thiocyanoferrat(II)-lösung entwickelt (0,7 g Eisen(II)-ammoniumsulfat werden in 10 ml einer Lösung aus 5 g Ammoniumthiocyanat, 1 ml konz. Schwefelsäure und 100 ml Wasser gelöst). Die blutroten Flecken gestatten, weniger als 15 μg Wasserstoffperoxyd, Peroxyester oder Dialkylperoxyd bei einem Fleckendurchmesser von 1 cm zu bestimmen. Die Empfindlichkeit ist nicht für alle Peroxyde gleich, sie ist z. B. für 9-Xanthenylperoxyde geringer und ist praktisch Null bei Triphenylmethylperoxyden. Die R_f-Werte sind mit einer Genauigkeit von etwa 0,02 Einheiten angegeben. — Zur Trennung der niedermolekularen, leichtflüchtigen Peroxyde (tert. Butyl- und tert. Pentylperoxyd) wurde die Gaschromatographie herangezogen. Als Gaschromatograph diente ein handelsübliches Gerät (Fa. Griffin und George, London). Die Säulendimensionen waren 185 × 0,7 cm. Die Säulenfüllung bestand aus gereinigtem Kieselgur (Johnson-Manville „Celite 545"), das mit 30% Dinonylphthalat getränkt war. Stickstoff und Luft bewährten sich als Trägergas (1,35 l/Std). Die aufgegebene Probenmenge betrug 0,1 ml. Bei einer Säulentemperatur von 78° C konnten tert. Butylhydroperoxyd und ditert. Butylperoxyd, tert. Butylalkohol und Wasser (Reihenfolge nach abnehmender Retentionszeit) voneinander getrennt werden. Die Aufnahme reiner Komponenten gestattete die Auswertung von Gaschromatogrammen, die von Mischungen entstanden.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 499—503 (1957). William Ramsay a. Ralph Forster Labs., Univ. Coll., London (England). D. Jentzsch

Über Disulfimide als Reagentien für die Isolierung und Charakterisierung organischer Stickstoffverbindungen berichten F. Runge, H.-J. Engelbrecht und H. Franke[1]. Die Verff. haben eine große Zahl von Disulfimidverbindungen mit organischen Basen hergestellt und ihre Schmelzpunkte und Wasserlöslichkeiten bestimmt. Die Zahlen sind in Tabellen zusammengestellt. Die Verbindungen kristallisieren durchweg gut, sie sind nicht hygroskopisch und besitzen fast immer einen scharfen Schmelzpunkt. Die Löslichkeiten sind je nach Art des Disulfimides verschieden. Von den *Anilinverbindungen* sind besonders die Salze mit *4,4'-Dichlordiphenyldisulfimid(I)* und den *Tetrachlordiphenyldisulfimiden* durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser gekennzeichnet. Die I-Salze von *aromatischen Aminen* sind ganz allgemein in Wasser sehr schwer löslich. Die aromatischen Amine können in Form dieser Salze quantitativ bestimmt und auch quantitativ von anderen Stoffen getrennt werden. Auch zahlreiche *Heterocyclen* lassen sich als I-Salze bequemer fassen als mit anderen Reagentien. Dagegen sind die Reaktionen der Alkaloide mit I unbefriedigend. Das Disulfimidverfahren hat sich bereits bei der qualitativen und quantitativen *Analyse von Arzneimitteln* bewährt[2]. — In einer weiteren Mitteilung berichten F. Runge und F. Pfeiffer[3] über die vorteilhafte Anwendung des Disulfimidverfahrens zur *Isolierung und Identifizierung primärer und sekundärer Basen aus den bei der Hochdruckhydrierung von Braunkohle in der ersten Phase anfallenden Ölen.* Es konnten *Piperidin, Anilin, 6 Xylidine, die Pipecoline,*

die Toluidine, Naphthylamine und *1, 2, 3, 4-Tetrahydrochinolin* in Form ihrer Salze mit I isoliert und identifiziert werden. Alle Salze kristallisieren sehr schön und sind leicht zu reinigen. Die stärkeren Basen fallen immer zuerst aus, so daß man gut fraktionieren kann. In Ergänzung der früheren Versuche[1] haben Verff. eine große Zahl weiterer I-Salze hergestellt, deren Eigenschaften in einer Tabelle zusammengestellt sind.

[1] Chem. Ber. **88**, 533—541 (1955). Univ. Halle und VEB Hydrierwerk Rodleben. — [2] Runge, F., H.-J. Engelbrecht u. H. Franke: Pharmazie **12**, 8 (1957); vgl. diese Z. **159**, 78 (1957). — [3] Chem. Ber. **90**, 1757—1760 (1957). Univ. Halle und Leuna-Werk, Leuna, Krs. Merseburg. A. Mührdel

Neue Farbreaktionen zum Nachweis aromatischer Amine und zur Unterscheidung ihrer Isomeren fanden M. Guentchev und B. Athanassov[1]. — *Ausführung.* Man löst oder suspendiert 0,1—0,5 g des Amins in 1,5—2 ml Wasser, fügt 0,5 ml 1%ige wäßrige Mangan(II)-nitratlösung und 0,5 ml 1%ige Natronlauge zu, überläßt das ausgefallene $Mn(OH)_2$ unter starkem Umschwenken oder Erwärmen einige Zeit der Autoxydation und säuert schließlich mit 0,5—1 ml einer konzentrierten organischen Säure oder 1,4 ml einer verdünnten Mineralsäure an. Von den im Original angeführten zahlreichen Farbreaktionen seien die in einer Tabelle zusammengestellten Färbungen zur Unterscheidung isomerer Amine angeführt: Beim Ansäuren mit verdünnter Phosphorsäure färbt sich *o-Toluidin* grün, *m-Toluidin* blau, *p-Toluidin* rot; *o-Anisidin* gibt beim Ansäuern mit Essigsäure eine violette, das *p-Isomere* eine braune Färbung. Die drei isomeren *Phenylendiamine* geben nach dem Zusatz von Isovaleriansäure Grün-, Blau- bzw. Gelbbraunfärbung. Beim Ansäuern mit Propionsäure färbt sich *α-Naphthylamin* blau, die *β*-Verbindung rötlich. Die Nachweisgrenzen liegen zwischen 10^{-2} und 10^{-5} g.

[1] Dokl. bolgar. Akad. Nauk **9**, H. 3, 41—44 (1956). Inst. Med., Sofia (Bulgarien). K. Söllner

Zur Bestimmung von Acetanilid empfehlen J. Blažek und L. Šafařík[1] die Diazotierungstitration nach der Freimachung der blockierten Aminogruppe. — *Ausführung.* Etwa 0,3 g Acetanilid (genau abgewogen) werden zur Hydrolyse mit 30 ml 25%iger Salzsäure eine halbe Stunde am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abkühlen wird das Gemisch filtriert und das Filtrat mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Von dem klaren Filtrate werden 30 ml mit 30 ml 37%iger Salzsäure versetzt, auf 15°C abgekühlt und mit 0,1 m Natrumnitritlösung titriert. Zur Indikation wird das System einer Platin- und einer Graphitelektrode verwendet, die mit dem Galvanometer direkt verbunden sind. Ein dauernder Ausschlag des Galvanometerzeigers indiciert das Titrationsende. 1 ml 0,1 m $NaNO_2$ entspricht 13,516 mg Acetanilid. Salicylsäure, Codeinphosphat, Weinsäure, Phenobarbital, Coffein rein und mit Natriumbenzoat und mit Natriumsalicylat und Natriumhydrogencarbonat stören die Bestimmung nicht.

[1] Československ. Farmacie **6**, 524—526 (1957) [Tschechisch] (Mit russ., dtsch. und engl. Zus.fass.) Staatsanstalt für Arzneimittelkontrolle Prag. Z. Stejskal

Die Bestimmung kleiner Mengen aromatischer Aldehyde kann nach J. Petránek und M. Večeřa[1] auf die Messung der gelben bis orange Färbung gegründet werden, die mit Phloroglucin in einer Lösung von konz. Schwefelsäure in Eisessig entsteht. Das Maximum der Färbung wird bei *p-Tolualdehyd* nach 10 min erreicht, die Farbe bleibt bis etwa 25 min nach Reagenszusatz beständig, bei *Vanillin* sind die entsprechenden Zeiten 15—60 min, bei *Piperonal* 30—90 min. Die Eichkurven sind in den Konzentrationsbereichen 27—266 μg Tolualdehyd/5 ml Lösung sowie 4—30 μg Vanillin oder Piperonal/5 ml Lösung Geraden. Alkohole, Carbonsäuren und

deren Ester stören die Bestimmungen nicht, dagegen bewirkt Wasser eine starke Herabsetzung der Farbintensität. Das Verfahren kann außer für die angegebenen Aldehyde auch für die Bestimmung anderer aromatischer Aldehyde (z. B. Salicylaldehyd) dienen. Es wird hauptsächlich zur Bestimmung von p-Tolualdehyd in Terephthalsäure und ihren Estern sowie zur Reinheitsprüfung von Lösungsmitteln in der Chromatographie empfohlen. — *Ausführung.* Man löst die Probe in Eisessig und versetzt 5 ml dieser Lösung mit 5 ml einer 20 vol.-%igen Lösung von Schwefelsäure in Eisessig. Nach dem Mischen kühlt man auf 18—20° C, gibt 1 ml 1%ige Lösung von Phloroglucin in Eisessig zu und mißt nach den oben angegebenen Zeiten unter Verwendung eines dunkelblauen Filters (z. B. BG 7, Lange-Colorimeter) gegen eine 10%ige Lösung von Schwefelsäure in Eisessig.

[1] Chem. Listy **51**, 1686—1689 (1957) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. organ. Synthesen, Pardubice-Rybitví (ČSR). A. Kurtenacker

Das polarographische Verhalten von Curcumin hat H. Sato[1] untersucht. In Grundlösung mit 80% Alkohol, 0,25 m an Natriumbromid, 0,04 m an Britton-Robinson-Puffer und mit 0,028% Gelatine wird eine Reduktionsstufe beobachtet, deren Halbstufenpotential bei steigendem p_H-Wert (2,3—10,7) negativer wird. In Lösung vom p_H-Wert 7,6—10,7 nimmt die Stufenhöhe mit der Zeit schnell ab. Bei einem p_H-Wert von 5,2 (und 2,3) und bei Gehalten zwischen 10^{-3} und 10^{-4} m ist die Stufenhöhe der Konzentration linear proportional und quantitativ auswertbar.

[1] Jap. Analyst. **6**, 549—551 (1957) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Nat. Hyg. Lab., Tokyo (Japan). K. Cruse

Cumarin, Dihydrocumarin (Melilotin) und Methylcumarin können nach L. C Mitchell[1] *papierchromatographisch* getrennt werden. — *Ausführung.* Man besprüht Whatman-Papier Nr. 1 mit einer Mischung von 4 ml Dimethylcyanamid, 2 ml Formamid und 25 ml Äthanol, die man mit Äther auf 100 ml auffüllt, bringt auf die Startlinie die Lösung der zu analysierenden Probe sowie 0,025%ige Lösungen der oben genannten Substanzen in Äthanol und entwickelt aufsteigend innerhalb von $1^1/_4$ Std mit Petroläther oder n-Hexan. Nach dem Trocknen der Chromatogramme besprüht man diese mit einer Lösung von 11,0 g Kaliumhydroxyd in 200 ml Methanol. Die Substanzflecken sind bei UV-Beleuchtung durch ihre Fluorescenz erkennbar (Tabellen mit Empfindlichkeitsgrenzen und R_f-Werten im Original).

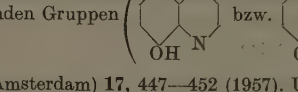
[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **40**, 1029—1033 (1957). Food a. Drug. Admin., Washington D.C. (USA). K. Söllner

Über die Trennung von 1-Methyl-, 4-Methyl-, 3-Methylcyclohexen und Methylencyclohexan durch Gas-Flüssig-Verteilungschromatographie berichten E. Gil-Av, J. Herling und J. Shabtai[1]. Als stationäre Phase dient eine mit Silbernitrat gesättigte Glykollösung, von der 1 Teil auf 2 Teile Sterchamol (50 bis 80 mesh) aufgetragen wird. Die Trennung der Substanzen erfolgt dabei nicht in der Reihenfolge des Dampfdruckes, sondern in der oben angegebenen Folge. Die auf Äthylbenzol bezogenen Retentionsverhältnisse betragen 0,42, 1,49, 1,65 und 2,99. Quantitative Bestimmungen können mit einer Genauigkeit von ± 1% ausgeführt werden. Es konnte so festgestellt werden, daß ein als „rein" bezeichnetes Handelsprodukt von 4-Methylcyclohexen 11% 3-Methyl- und 4% 1-Methylcyclohexen enthielt. Weiterhin setzte sich ein technisches Produkt, bezeichnet mit „95% mindestens" aus nur 70% 4-Methyl- und 30% 3-Methylcyclohexen zusammen. — Auch höhere Homologen, wie sie z. B. in „reinem" Hepten-2 enthalten sind, lassen sich so trennen. — *Arbeitsbedingungen.* Als Gaschromatograph dient das Perkin-Elmer-Fraktometer, Modell 154, das bei 30° C Arbeitstemperatur betrieben wird.

Die Strömungsgeschwindigkeit des als Trägergas verwendeten Heliums beträgt 66 ml/min. Die Säulenlänge ist 2 m.

[1] Chem. and Ind. **1957**, 1483—1484. Weizmann Inst. Sci., Rehovoth (Israel).

D. JENTZSCH

Die Dissoziationskonstanten des 4-Hydroxybenzthiazols als Säure und Base wurden von Q. FERNANDO und T. THIRUNAMACHANDRAN[1] aus den UV-Absorptionsspektren bestimmt. Grundlage des Verfahrens ist die Messung der Absorptionsspektren des 4-Hydroxybenzthiazols in neutraler, saurer und alkalischer Lösung. Aus den gemessenen Extinktionen bei 240, 245, 225 und 230 mμ im p_H-Bereich 0,60 bis 13,0 lassen sich aus den bekannten Ansätzen für Gleichgewichtsbestimmungen aus der Extinktion von unterschiedlich absorbierenden Gleichgewichtsformen die Dissoziationskonstanten berechnen. Man erhält für die Säureform des Hydroxybenzthiazols einen p_K-Wert von $1{,}20 \pm 0{,}05$, für die Basenform $8{,}85 \pm 0{,}05$. Diese Werte stehen in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen, die aus potentiometrischen Messungen gefunden wurden ($p_K = 1{,}3$ bzw. 8,7). Das 8-Hydroxychinolin ist dagegen eine schwächere Säure und stärkere Base als das 4-Hydroxybenzthiazol. Aus diesen Eigenschaften erklären die Verfasser das unterschiedliche Verhalten dieser beiden analytisch weitverbreiteten Chelatbildner, die beide dieselbe Anordnung der reagierenden Gruppen  haben.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 447—452 (1957). Univ. Colombo (Ceylon).

H. SPECKER

Zum Nachweis von Pyridin und seinen Derivaten beschreibt B. P. LISBOA[1] eine Methode, die auf den Farbreaktionen dieser Verbindungen mit Bromcyan allein oder mit Bromcyan bei Gegenwart primärer Diamide beruht. Als Diamide finden Anwendung: Barbitursäure, N-Methyläthylphenyl-barbitursäure, Phenyläthylbarbitursäure (Luminal), Phenylallylbarbitursäure, Diäthylbarbitursäure (Veronal), 5-Äthyl-5-isoamylbarbitursäure. Untersucht werden u. a. *Pyridin, α-Picolin, 2,4-Lutidin* (Farbreaktionen schwach), *Nicotinsäure, Nicotinamid, Nicotinsäurehydrazid, Dinicotinoylhydrazid* (Farbreaktionen sehr schwach), *Nicotinsäuremethylester, Nicotinsäurebenzylester, Isonicotinsäure, Isonicotinamid, INH.* — *Arbeitsweise.* 1 ml der etwa 0,1%igen Testlösung wird mit 2 ml 0,067 m Phosphatpufferlösung nach SÖRENSEN (p_H 7,2), 1 ml der 0,5—1%igen Diamidlösung in 0,067 m Phosphatpufferlösung und 0,5 ml 10%iger Bromcyanlösung versetzt. Bei Durchführung der Reaktion ohne Diamid fügt man 3 ml Pufferlösung zu. Die bei diesen Reaktionen entstehenden Farben sind im Original in einer Tabelle zusammengestellt. Mit den Reaktionen ist es möglich, die 3 Pyridinmonocarbonsäuren Nicotinsäure, Isonicotinsäure und Picolinsäure zu unterscheiden (die letzte gibt mit keinem Reagens Farbreaktionen). Ferner gelingt die Unterscheidung zwischen Pyridin und α-Picolin, Nicotinsäure und deren Estern, und schließlich kann man Nicotinamid in Gegenwart von Nicotinsäure bestimmen[2]. Die Farbintensitäten sind p_H-abhängig (Maximum bei p_H 9,0), so daß bei Anwendung der Reaktionen für quantitative Bestimmungen auf ein konstantes p_H-Milieu geachtet werden muß.

[1] Naturwissenschaften **44**, 618—619 (1957). Tuberkulose-Forschungsinst., Borstel. — [2] LISBOA, B. P.: Naturwissenschaften **44**, 617 (1957); vgl. diese Z. **163**, 64 (1958).

K. MACHNER

IV. Spezielle analytische Methoden

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Die Größenverteilung von Aerosolteilchen bestimmt J. K. Thompson[1] durch Verwendung von Absetzdüsen mit anschließender Messung der Streulichtintensität des Aerosols. Die zu untersuchenden Aerosole werden durch Absetzdüsen mit verschiedenem Durchmesser (0,8—7,2 μ) geblasen, und jeweils nach Durchgang durch die Düsen wird die Streulichtintensität des Aerosols bestimmt. Verf. zeigt an Hand mehrerer graphischer Darstellungen den Einfluß von Teilchengröße und Düsenradius auf die gemessenen Verteilungskurven. Verf. hat mit dieser Methode die Wirksamkeit von Aerosolfiltern untersucht und gibt in einer graphischen Darstellung seine Ergebnisse wieder. Die Grenzen der Methode sind gegeben durch den nichtlinearen Zusammenhang zwischen Teilchengröße und Streulichtintensität und dadurch, daß die absolute Trenngenauigkeit der Absetzdüsen nicht bekannt ist. Für Vergleichsmessungen jedoch ist die Methode nach Angaben des Verf. praktisch und schnell. Für die Untersuchung von gemischten Aerosolen, deren Teilchen verschiedene Dichte besitzen, ist die Methode nicht geeignet.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1847—1850 (1957). Naval Res. Lab., Washington, D. C. (USA). H. Wunderlich

Analyse von Staubteilchen. B. M. Turner[1] beschreibt eine ionophoretische und chromatographische Untersuchungsmöglichkeit einzelner Staubteilchen durch reflexionsinterferometrisches Beobachten. Die Methode arbeitet mit sehr dünnen Flüssigkeitsfilmen auf reinen Glasoberflächen. Die aufgelösten Ionen werden durch den sogenannten „Hauchtest" interferometrisch sichtbar. — Atmosphärischer Staub verunreinigt die Oberfläche solcher Filme sehr schnell. 1,4—4,0 m$\mu\mu$g konnten mit dieser Methode noch quantitativ bestimmt werden. Ein einzelnes Staubteilchen bildet einen „Hof" an Verunreinigung mit einem Durchmesser von 1 mm oder mehr. Entsprechend der Zusammensetzung des Teilchens ist der Hof hydrophob oder hydrophil. Der Kontrast kann durch Aufwärmen oder durch Anwendung von Ammoniakdampf verstärkt werden. Die Höfe können auf einem 0,1—10 μ dicken Säure- oder Wasserfilm entwickelt werden, die innerhalb von 1—10 min in einer feuchten Kammer entstehen.

[1] Nature (London) **180**, 1472—1473 (1957). Turner Lighter Spares a. Comp. Ltd., Hendon Central, London (England). D. Jentzsch

Wasseruntersuchung. *Eine Schwimmermethode zur Bestimmung von Dichteänderungen des Wassers für Isotopenanalysen* beschreiben A. I. Šatenštejn und E. N. Zvaginceva[1] im Zusammenhang mit früheren einschlägigen Arbeiten[2]. Verff. erzielen mit der beschriebenen Methode (10 Zeichnungen mit genauen Maßangaben geben den apparativen Aufbau wieder) eine Genauigkeit bei der Bestimmung von Dichteänderungen des Wassers von $\pm$ 0,2 μg/ml. Der benutzte Thermostat arbeitet mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,0005 °C. Das Meßprinzip ist folgendes: Nach sorgfältiger Reinigung des Wassers (wegen Einzelheiten sei auf das Original verwiesen!) wird *die* Temperatur (bis auf 10^{-4} °C genau) bestimmt, bei der ein Schwimmer im zu untersuchenden Wasser schwebt. Die erzielte Genauigkeit erlaubt, eine Isotopenanalyse mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,0002 Atom-% D bzw. ^{18}O durchzuführen.

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 516—522 (1957) [russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Karpov-Inst. physik. Chem., Moskau. — [2] Vgl. diese Z. **161**, 300 (1958).

H. Wunderlich

Die Bestimmung des Tritiumgehaltes in Wasser geringer spezifischer Aktivität haben C. A. Ziegler, D. J. Chleck und J. Brinkerhoff[1] durch Herstellung der günstigsten Mischung aus dem zu untersuchenden Wasser und der Scintillationsflüssigkeit und durch Entgasung von Luft aus der Flüssigkeit verbessert. Die Verfasser empfehlen folgende *Arbeitsweise*: Man setzt der Scintillationsflüssigkeit [4 g 2,5-Diphenyloxazol und 0,1 g 1,4-Di-(2-(5-phenoxazol))-benzol in 1 Liter Toluol] so wenig wie möglich Aethylalkohol zu, bis eine Phase entstanden ist. Jede weitere Zugabe von Äthanol verringert die Zählrate! Bei nichtentgasten Flüssigkeitsgemischen liegt die günstigste Mischung aus zu untersuchendem Wasser und Äthanol-Scintillationsflüssigkeit bei 2,3 ml zu untersuchendem, tritiumhaltigem Wasser auf 100 ml Flüssigkeit. Die Nachweisempfindlichkeit des Tritiums läßt sich noch steigern, wenn man die Entgasungsmethode für Scintillationsflüssigkeiten verwendet[2].

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1774—1776 (1957). Tracerlab Inc., Waltham. Mass. (USA). — [2] Chleck, D. J. u. C. A. Ziegler, Rev. sci. Instruments **28**, 446 (1957).

Klaus Brodersen

W. R. G. Atkins[1] empfiehlt an Hand der Literatur und auf Grund eigener Erfahrungen folgende *Methoden zur Bestimmung von Ammoniak, Nitrat, Kupfer, Zink und Zuckern in Seewasser*. Die *Bestimmung von Ammoniak* erfolgt am besten nach dem photometrischen Verfahren von J. M. Kruse und M. G. Mellon[2], bei dem eine Destillation meist erforderlich ist. Zur *Nitratbestimmung* unterstreicht der Verf. die Vorteile der Diphenylbenzidin-Methode[3], und empfiehlt außerdem die Reduktion des Nitrates bei Belichtung mit UV-Licht zu Nitrit, das nach Griess-Ilosvay bestimmt wird. Während der Reduktion muß der p_H-Wert unter 7 liegen. Zur *Kupferbestimmung* ist die photometrische Bestimmung mit Diäthyldithiocarbaminat bei Extraktion mit Tetrachlorkohlenstoff zu empfehlen. Zur *Zinkbestimmung* hält der Verfasser die Methode von P. Krumholz und E. Krumholz[4] für die beste. Für die *Bestimmung von Zuckern (Arabinose)* wird die Methode von Collier und Mitarb.[5]. empfohlen.

[1] J. Cons. permanent int. Explorat. Mer **22**, 271—277 (1957). — [2] Analyt. Chemistry **25**, 1188 (1953); vgl. diese Z. **146**, 64 (1955) —[3] Black, W. A. P., u. E. T. Dewar, J. Marine biol. Assoc. United Kingdom. **28**, 673 (1949). — [4] Mikrochemie **19**, 47 (1935); vgl. diese Z. **109**, 201 (1937). — [5] Collier, A., S. Ray u. A. W. Magnitzky, Science **111**, 151 (1950).

Klaus Brodersen

Über die spektralphotometrische Bestimmung sehr kleiner Mengen Vanadium in Naturwässern nach Extraktion des Oxinchelates berichten H. Naitô und K. Sugawara[1]. Grundlage des Verfahrens ist die gemeinsame Abtrennung von Eisen und Vanadium bei $p_H < 9{,}6$ und nachfolgender Trennung des Eisens von Vanadium in Gegenwart von Weinsäure bei höherem p_H-Wert. — *Zur Ausführung der Bestimmung* säuert man 5—20 l Wasser mit Salzsäure an, fügt 10 mg Fe^{III} je Liter als Chlorid, Nitrat oder Alaun zu und neutralisiert in der Wärme mit 4 n Ammoniaklösung gegen Bromkresolpurpur. Der Niederschlag wird im Platintiegel verascht, mit 5 ml 6 n Salzsäure aufgenommen und unter Nachspülen des Tiegels mit 50 ml Wasser in ein 100 ml-Becherglas übergeführt. Unter kräftigem Rühren gibt man dann 15 ml Weinsäure-Natriumhydroxydlösung hinzu (30 g Weinsäure und 200 g NaOH in 1000 ml). Beim Erhitzen auf dem Dampfbad fällt das Eisen aus, das anschließend abzentrifugiert wird. Von der überstehenden Lösung, die auf genau 100 ml aufgefüllt wird, werden 80 ml abpipettiert, gegen p-Nitrophenol mit 4 n Schwefelsäure neutralisiert, worauf man noch 3 ml 4 n Schwefelsäure hinzugibt. Nach dem Erwärmen auf dem Wasserbad gibt man zur heißen Lösung zur Entfernung von noch vorhandenem Eisen

2 ml Oxinlösung (2 g Oxin + 5 g Malonsäure in 100 ml Wasser), neutralisiert mit 4 n Ammoniaklösung und fügt noch 4 ml überschüssiges Ammoniak hinzu. Dann wird das Eisenoxinat 2 mal mit 20 ml Benzol im Schütteltrichter extrahiert, die wäßrige Lösung wieder mit 4 n Schwefelsäure neutralisiert. Man gibt 3 ml Überschuß zu und stellt dann mit 4 ml Acetatpuffer (136 g Na-acetat + 3 ml Eisessig auf 250 ml) auf etwa p_H 4 ein. Nach Zugabe von 1 ml Oxinlösung wird mehrfach mit insgesamt 9 ml Pentanol extrahiert, die vereinigten Extrakte werden in einen 10 ml-Meßkolben übergeführt und mit Pentanol zur Marke aufgefüllt. Die Extinktion wird bei 475 mμ (Coleman Universal-Spektralphotometer, Modell 14) gemessen. Die Anwesenheit von 10 mg Mn und Zn, 1 mg Cd, Bi, Cu, Ag, Hg, Sn, Se, W, Mo und Ti stören nicht. Durch die Zugabe von Malonsäure zum Oxinreagens sind 50 mg Al ohne Einfluß. Die mitgeteilten Ergebnisse — 8 bis 33 μg V — sind sehr befriedigend.

[1] Bull. chem. Soc. Japan **30**, 799—800 (1957). Nagoya Univ. Chikusa Nagaya (Japan). H. Specker

Spuren von Parathion in Wasser bestimmen Y. Sumiki und A. Matsuyama[1] durch Infrarotspektrophotometrie. 200-Literproben werden mit einem Gemisch gleicher Teile Benzol und Hexan extrahiert, das mittels einer Düse in der Wasserprobe versprüht wird. Den Extrakt engt man im Vakuum ein, wobei nur 3% verloren werden. Durch Papierchromatographie können die verschiedenen organischen Phosphorverbindungen getrennt werden. Die R_f-Werte sind im Original für 21 Stoffe und 3 verschiedene Systeme von stationären und beweglichen Lösungsmitteln angegeben. Nach Ablösung vom Chromatogramm mittels Äther kann Parathion qualitativ durch Aufnahme des Spektrums einer Lösung in Schwefelkohlenstoff zwischen 2 und 15 mμ, quantitativ durch die Absorption bei 7,37 9,75 und 10,90 μ bestimmt werden.

[1] Bull. chem. Soc. Japan **30**, 329—331 (1957). Univ. Tokyo (Japan). W. Fischer

Über die Handhabung von Mikrogrammengen bei metallkundlichen Untersuchungen berichten W. Koch, H. Malissa und D. Dittges[1]. Es wird ein Mikromanipulator beschrieben, mit dem mechanische und auch chemische Arbeiten durchgeführt werden können. Neben der Probenahme durch Bohren wird die elektrolytische Isolierung aus kleinen Probenflächen und die Herstellung von Mikroschliffen beschrieben. Das gewonnene Analysengut wird mit kleinen Nadeln, Dauer- und Elektromagneten oder Pinzetten, die alle auswechselbar in den Manipulator eingesetzt werden können, getrennt. Der Aufschluß von Mikrogrammproben erfolgt an einem elektrisch geheizten Platindraht. Als Aufschlußmittel sind Borax und Natriumperoxyd geeignet. Weiterhin wird eine Mikrobürette beschrieben, die, am Manipulator angebracht, bei einem Gesamtfassungsvermögen von etwa 1 μl noch 8 nl (1 nl = 1 Nanoliter = 10^{-9} l) abzulesen gestattet. Für das Rühren der kleinen Titrationsvolumina wird ein elektromagnetischer Schwinger verwendet.

[1] Arch. Eisenhüttenwes. **28**, 785—794 (1957). Max Planck-Inst. Eisenforsch., Düsseldorf. H. Garschagen

Über die polarographische Bestimmung von Blei und Thallium in Indium berichten V. A. Cimmergakl und T. D. Kazakovceva[1]. Verff. haben das polarographische Verhalten von Tl, Pb und In untersucht und geben mehrere polarographische Kurven wieder, die unter verschiedenen Bedingungen erhalten worden sind. Zur Bestimmung von Pb und Tl in Indium empfehlen Verff. folgende *Arbeitsweise*: *Abtrennung und Bestimmung von Thallium*: Je nach Tl-Gehalt werden 0,5—20,0 g

Indium eingewogen, mit 1 ml 75%iger $ZnCl_2$-Lösung versetzt, bis zum Schmelzen erwärmt und etwa 10 min leicht geschüttelt. Man läßt erkalten, zieht mit Wasser aus und wäscht mit verd. Salzsäure nach. Etwa auftretende schwammartige Teilchen von In werden mit zum wäßrigen Auszug gegeben. Der metallische Rückstand wird zur Pb-Bestimmung verwendet. Im wäßrigen Auszug wird Tl bestimmt: Man versetzt mit 5 ml konz. Salpetersäure und engt auf dem Wasserbad zur Feuchte ein, dann wird wieder mit Salpetersäure aufgenommen, eingeengt, mit Wasser aufgenommen und nochmals abgedampft. Man gibt 2—3 ml Wasser zu, löst darin 0,50 g Citronensäure und füllt mit konz. Ammoniaklösung auf 10 ml auf (der Ammoniaklösung werden 0,01% Gelatine und 1% Na-Sulfat zugesetzt). In dieser Lösung wird Tl polarographisch nach der Zusatzmethode bestimmt. (Erfassungsgrenze: 0,001% Tl bei 10 g Einwaage.)—*Bestimmung von Blei.* 0,5—1,0 g des Tl-freien Indiums werden in 5—7 ml konz. Salpetersäure gelöst. Auf dem Wasserbad wird abgedampft, mit Wasser aufgenommen und wieder abgedampft. Dann gibt man 5 ml Wasser, 2 g Citronensäure und 5—6 ml Ammoniaklösung hinzu und löst unter leichtem Erwärmen den sich anfänglich bildenden Niederschlag. Man engt auf 3—4 ml ein und überführt in ein 10 ml-Meßkölbchen. Mit 10%iger Citronensäurelösung säuert man gegen Methylrot an und füllt mit Wasser zur Marke auf. In dieser Lösung wird dann Pb polarographisch ebenfalls nach der Zusatzmethode bestimmt. (Erfassungsgrenze 0,01—0,02% Pb.) Für geringere Pb-Gehalte empfehlen Verff. eine Anreicherung: In einem 100 ml-Kölbchen werden 5—10 g Indium mit 5 ml 75%iger $ZnCl_2$-Lösung versetzt, aufgeschmolzen und langsam mit konz. Salzsäure versetzt, bis etwa noch 0,5 g Metall zurückbleiben. Man läßt erstarren und verfährt dann weiter wie oben beschrieben. (Erfassungsgrenze 0,001% Pb bei 5 g Einwaage.)

[1] Ukrain. chim. Ž. **23**, 367—375 (1957) [Russisch]. Akad. Wiss., Ukrain. SSR.

H. Wunderlich

Um Blei in Legierungen, besonders in Lagermetallen rasch zu bestimmen, lösen E. Garate und T. Garate[1] die Substanz in einem Gemisch aus verdünnter Salpetersäure und Flußsäure und fällen das Metall mit Schwefelsäure als Sulfat. Zinn und Antimon bleiben als komplexe Fluoride in Lösung. Die Niederschläge werden spektrographisch auf Reinheit geprüft. — *Ausführung.* 1 g der Probe löst man bei 80—100° C in 10 ml Wasser, 2 ml Salpetersäure (D 1,36) und 3 ml Flußsäure (D 1,113), verkocht die nitrosen Gase, gibt etwas warmes Wasser hinzu, fällt mit 20 ml Schwefelsäure (1:1) und verdünnt auf 100 ml. Nach dem Abkühlen filtriert man, wäscht erst mit 5%iger Schwefelsäure, die an Bleisulfat gesättigt ist, und dann mit Alkohol, glüht bei 500—600° C und wägt.

[1] Chim. analytique **40**, 7—10 (1958). Lab. Central de la R.E.N.F.E., Madrid (Spanien).

G. Denk

Die Schnellanalyse von Weißmetallen wird nach L. J. Ottendorfer[1] durch eine Kombination von bromatometrischen und chelatometrischen Methoden ermöglicht. In weniger als 1 Std können die wichtigsten Legierungsmetalle Antimon und Zinn (mit Kaliumbromat), Blei und Kupfer (mit Äthylendiamintetracetat) bestimmt werden. — Zur *Bleibestimmung* werden 0,5 g der Legierung in 20 ml Mischsäure (5 Raumteile konz. Salzsäure + 1 Raumteil konz. Salpetersäure) auf einem Dampfbad gelöst, sofort mit 20 ml Ammoniumtartratlösung [200 g Weinsäure werden in 400 ml Wasser gelöst, mit 330 ml Ammoniak (D 0,88) versetzt und mit Wasser zu 1000 ml verdünnt] und nach leichtem Abkühlen mit 15 ml Ammoniak (D 0,88) versetzt. Die klare Lösung wird 2 min gekocht, auf Raumtemperatur abgekühlt und mit etwa 20 ml Ammoniaklösung (1:4) versetzt, wobei sich ein p_H-Wert von etwa 10 einstellen soll. Man gibt eine überschüssige Menge

0,05 m ÄDTA-Lösung hinzu und titriert (gegen Ende langsam) mit 0,05 m Nickelsulfatlösung unter Verwendung von Murexid als Indicator zurück. — Zwecks *Durchführung einer Gesamtanalyse* löst man 0,5 g Probe in 10—15 ml konz. Schwefelsäure, indem man bis zum Rauchen und dann noch 2 min erhitzt. Nach dem Erkalten verdünnt man mit 20 ml Wasser, gibt 20 ml konz. Salzsäure sowie 100 ml heißes Wasser hinzu und titriert *Antimon* bei 70° C mit 0,1 n Kaliumbromatlösung bis zur Entfärbung von Methylorange. In der austitrierten Lösung löst man den Bleisulfatniederschlag durch Zugabe von 20 ml Ammoniumtartratlösung, stellt mit 20%iger Natriumcarbonatlösung auf etwa p_H 10 (Indicatorpapier) ein, füllt in einem 250 ml-Meßkolben zur Marke auf und entnimmt 2 gleiche aliquote Teile (*A* und *B*) von 50 oder 100 ml. — *A*. Man versetzt mit 0,02 m ÄDTA-Lösung im Überschuß, gibt 5 ml Pufferlösung (p_H 10) sowie 300 ml Wasser zu und titriert mit 0,02 m Nickellösung gegen Murexid zurück. Der Verbrauch entspricht der Summe an *Blei und Kupfer*. Anschließend wird die Lösung in einem 1 Liter-Erlenmeyer-Kolben mit konz. Salzsäure angesäuert, mit 50 ml im Überschuß versetzt und bei 70° C mit 3mal je 2 g Eisenpulver unter Verwendung eines mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gefüllten Göckelschen Aufsatzes zwecks Reduktion des *Zinns* behandelt. Sofort nach Auflösung des Eisens kühlt man ab, filtriert von ausgeschiedenem Antimon über Glaswolle ab und titriert das Filtrat nach Zugabe von etwas Marmor und Salzsäure mit 0,1 n Jodlösung [oder 0,1 n Kaliumbromatlösung bei Gegenwart von 10 ml Kaliumjodidlösung] unter Verwendung von Stärke oder Thyoden als Indicator. — *B*. Man gibt 20%ige Kaliumcyanidlösung bis zum Verschwinden der Kupferfärbung, sowie 0,5 ml im Überschuß hinzu, versetzt mit der gleichen Menge ÄDTA-Lösung wie bei *A* und titriert mit 0,05 m Calcium- oder Magnesiumlösung gegen Eriochromschwarz T zurück. Der hierbei festgestellte ÄDTA-Verbrauch entspricht dem *Blei*. Der Kupfergehalt errechnet sich aus der Differenz der beiden chelatometrischen Titrationen *A* und *B*. — Nach den Beleganalysen ist die Methode von sehr großer Genauigkeit.

[1] Metallurgia (Manchester) **57**, 105—106 (1958). T. H. Wien (Österreich).

H. Garschagen

Zur Bestimmung von Zinn in Zirkonium und Zirkoniumlegierungen benutzen D. F. Wood und R. T. Clark[1] die Reduktion mit Aluminium bei Gegenwart von Titanionen mit anschließender jodometrischer Titration. Als direkte Bestimmung ist die Methode durchführbar bei Zinngehalten von 0,01—20% in Anwesenheit von bis zu 20% Eisen oder Nickel, 10% Wolfram sowie 5% Kupfer, Molybdän oder Vanadium. Bei Zinngehalten unter 2% stört die Gegenwart von bis zu 0,5% Chrom nicht, bei höheren Zinngehalten sind nur bis zu 0,25% Chrom zulässig, andernfalls muß durch Verdünnen auf den zulässigen Konzentrationsbereich eingestellt oder eine vorhergehende Abscheidung des Zinns als Sulfid vorgenommen werden. — *Arbeitsweise*. Eine geeignete Probemenge wird im Erlenmeyerkolben mit einer Mischung von Salzsäure und Fluorborsäure (Lösung von 130 g Borsäure in 280 ml 40%iger Flußsäure) in der Wärme unter Vermeidung von Salzsäureverlusten gelöst (vgl. Tabelle, S. 302).

Man verdünnt die Lösung soweit, daß eine Salzsäurekonzentration (1 + 1) erreicht wird, gibt 15 ml Titan(III)-chloridlösung (5 g Titan in 250 ml konz. Salzsäure gelöst und nach dem Erkalten zu 500 ml verdünnt) hinzu, erwärmt auf 70° C und versetzt mit 1 g Aluminiumspänen. Wenn sich diese fast vollständig gelöst haben, verschließt man den Kolben mit Gummistopfen und Ableitungsrohr, welches in eine 40%ige Natriumhydrogencarbonatlösung eintaucht. Nach 10 min langem vorsichtigem Kochen kühlt man auf Zimmertemperatur ab, versetzt mit 2 g Kaliumjodid und titriert nach Zugabe von 5 ml 1%iger wäßriger Stärkelösung bei Zinngehalten von 0,01—0,1% (bzw. 0,1—2,0%; 2,0—20,0%) mit 0,005 n (bzw. 0,01 n;

0,02 n) Kaliumjodatlösung bis zur bleibenden Blaufärbung. — Bei Chromgehalten $> 0{,}5$ bzw. 0,25% verdünnt man die Lösung der Probe zu 250 ml und entnimmt einen die zulässige Chrommenge enthaltenden aliquoten Teil zur beschriebenen Weiterverarbeitung. — Zwecks vorhergehender *Abtrennung als Zinnsulfid* werden 0,2 g Probe unter vorsichtigem Erwärmen in einer Mischung aus 40 ml Schwefelsäure (1 + 4) und 5 ml Fluorborsäure gelöst. Man oxydiert durch tropfenweise Zugabe

Tabelle

Zinngehalt der Probe	Einwaage	Zum Lösen benötigte Mengen	
		Salzsäure (D 1,18)	Fluorborsäure
%	g	ml	ml
0,5 —20,0	0,2	50	5
0,1 — 0,5	1	50	5
0,05— 0,1	2	50	10
0,01— 0,05	5	75	15

von konz. Salpetersäure in geringem Überschuß und kocht 2 bis 3 min. Nach dem Abkühlen verdünnt man zu 250 ml, versetzt mit 2 ml Cadmiumsulfatlösung (10 g $CdSO_4 \cdot 3/8\ H_2O$/100 ml) sowie 20 ml 60%iger Citronensäurelösung, neutralisiert mit Ammoniak (1 + 1) und säuert wieder mit 25 ml Schwefelsäure (1 + 4) an. Nach Verdünnen zu etwa 400 ml wird auf 80 °C erwärmt und 30 min lang Schwefelwasserstoff eingeleitet. Der Niederschlag wird nach frühestens 3 Std filtriert und mit kaltem H_2S-haltigem Wasser gewaschen. Man löst mit 50 ml warmer konz. Salzsäure vom Filter, wäscht mit 50 ml Wasser nach und verfährt nach Zugabe von 15 ml Titan(III)-chloridlösung in bekannter Weise weiter. — Bei einem Zinngehalt von 2% beträgt die durchschnittliche Abweichung 0,015%.

[1] Analyst **82**, 624—630 (1957). Imp. Chem. Ind. Ltd., Kynoch Works, Witton, Birmingham (England). H. Garschagen

Zur Bestimmung von Sauerstoff in Niob benutzen W. R. Hansen und M. W. Mallett[1] in Anlehnung an Arbeiten von C.-Y. Ang und C. Wert[2] die Diffusions-Extraktionsmethode bei 2000° C unter Verwendung einer üblichen Vakuumschmelzapparatur[3]. Bei der Analyse einer Probe mit 0,019% Sauerstoff beträgt bei einer Einwaage von 0,5 g die durchschnittliche Abweichung $\pm$ 0,001%. Durch Erhöhung der Einwaage auf 5 g läßt sich die Genauigkeit auf $\pm$ 0,0001% steigern. Einzelheiten müssen dem Original entnommen werden.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1868—1869 (1957). Battelle Memorial Inst. Columbus, Ohio (USA). — [2] J. Metals **5**, AIME Trans. **197**, 1032 (1953). — [3] Mallett, M. W., und C. B. Griffith: Trans. Am. Soc. Metals **46**, 375 (1954). H. Garschagen

Eisen, Stahl. R. Moshtev[1] empfiehlt die Anwendung von Hydrazinchlorid als Reduktionsmittel bei der *Bestimmung von Silicium in Gußeisen als Molybdänblau*. Vorzüge des Reduktionsmittels sind Beständigkeit seiner Lösung, Beständigkeit der Färbung, genügende Empfindlichkeit und Reproduzierbarkeit der Resultate. Nach genauer Untersuchung des Einflusses der Versuchsbedingungen gibt Verf. folgende *Arbeitsvorschrift*. Man löst 0,1 g Gußeisen (0,5—5% Si) in 10 ml Schwefelsäure (1 : 8) bei 80—90° C in einem Meßkolben, erwärmt mit 5 ml Salpetersäure (1 : 3,5) weitere 2—3 min und füllt nach dem Abkühlen auf 250 ml auf. 5 ml dieser Lösung werden in einem 50 ml-Meßkolben mit 8 ml 0,15 n Schwefelsäure und 5 ml 5%iger Ammoniummolybdatlösung gut durchgemischt und zur

Bildung des Si-Mo-Komplexes 3—4 min stehen gelassen. Man fügt dann 12 ml 8 n Schwefelsäure zwecks Zerstörung des P-Mo-Komplexes zu, erhitzt mit 4 ml 0,30%iger Hydrazinchloridlösung 5 min auf dem siedenden Wasserbad und photometriert anschließend unter Verwendung des Rotfilters S 72 in einer 1—2 cm-Küvette. Die Genauigkeit beträgt ± 0,02% bei einem Gehalt von 2,51—4% Si im Gußeisen.

[1] Dokl. bolgarskoj Akad. Nauk 8, H. 2, 25—28 (1955) [Bulgarisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Centr.-Lab. beim STZ „V. Kolaroff". POLLAK v. ENSHOFEN

Die photometrische Bestimmung von Zinn in Eisen und Stahl mit Na-Diäthyldithiocarbaminat beschreiben H. GOTÔ und Y. KAKITA[1]. — *Ausführung.* Das Zinn wird vor der photometrischen Bestimmung nach der früher gegebenen Vorschrift[2] durch Fällung an Mangandioxyd von den Begleitelementen abgetrennt. Die salzsaure Lösung des Niederschlages wird auf 100 ml verdünnt und nochmals mit 1 n Kaliumpermanganatlösung versetzt. Man filtriert, wäscht mit heißem Wasser und löst den Niederschlag und die Reste vom Filter in einem Gemisch aus 1 ml 3 n Salzsäure, wenigen Tropfen 30%iger Wasserstoffperoxydlösung und etwa 15 ml Wasser. Das Filter wird mit warmem Wasser nachgewaschen. Man verkocht das Wasserstoffperoxyd, kühlt und verdünnt im Scheidetrichter auf 60 ml. Mit 5 ml 0,5%iger, wäßriger Na-Diäthyldithiocarbaminatlösung und 10 ml Petroläther wird 1 min kräftig geschüttelt und die Ätherschicht abgetrennt. Man schüttelt noch einmal mit 5 ml Petroläther aus und filtriert die wäßrige Schicht durch ein Papierfilter. Das Filtrat wird mit 5 ml Benzol (Bürette) 1 min geschüttelt. Man mißt die Absorption der Benzolschicht im Pulfrich-Photometer mit 1 cm-Küvetten und Filter S 43 (434 mμ) mit weißem Licht gegen Benzol. Zur Auswertung stellt man eine Eichkurve auf. Die Messung im Maximum der Absorption (330 mμ) wird gelegentlich durch As und Sb gestört.

[1] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A **9**, 253—261 (1957). Res. Inst. Iron, Steel and Other Metals. — [2] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A **6**, 12 (1954); vgl. diese Z. **149**, 437 (1956). MARGOT ZIMMERMANN

Titan in Eisen, Stahl und anderen Metallen kann man nach H. GOTÔ, Y. KAKITA und M. NAMIKI[1] *spektrophotometrisch mit Na-Alizarinsulfonat* bestimmen, ohne daß eine vorherige Abtrennung der Begleitelemente notwendig ist. — *Arbeitsvorschrift.* Zu etwa 1 ml Probenlösung mit bis zu 35 μg Titan fügt man 4 ml 6 n Salzsäure, 2 ml gesätt. Ammoniumoxalatlösung, 0,7 ml 0,2%ige wäßrige Lösung von Na-Alizarinsulfonat und 2 ml Zinn(II)-chloridlösung (20%ig in 6 n Salzsäure) und verdünnt mit Wasser auf 10 ml. Nach 30 min langem Stehen bei 15—20° C wird die Absorption im Spektrophotometer bei 760 mμ gemessen. Die Werte werden einer Eichkurve entnommen. — Von den in Frage kommenden Elementen wird die Bestimmung nicht gestört. Bei Anwesenheit von mehr als 300 mg Eisen wird mehr Zinnchloridlösung zugefügt und erst nach 45 min oder noch später gemessen.

[1] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A **9**, 245—252 (1957). Res. Inst. Iron, Steel and Other Metals. MARGOT ZIMMERMANN

A. K. BABKO und O. I. POPOVA[1] beschreiben ein *Verfahren zur Bestimmung von Titan im Stahl*, das sich auf die *Extraktion und photometrische Messung der mit 1,8-Dihydroxynaphthalin gebildeten Komplexe* gründet. Titan bildet mit dem Reagens 2 Komplexverbindungen, nämlich eine rote Verbindung bei p_H 1—4 mit dem Molverhältnis Ti : Diol = 1 : 2, λ_{max} = 490 mμ, und eine gelbe Verbindung bei $p_H \geqq 6$ mit dem Molverhältnis Ti : Diol = 1 : 3, λ_{max} = 430 mμ. Die Komplexe werden aus der wäßrigen Phase bei p_H 2—8 von organischen Lösungsmitteln

wie Butanol, Äthyläther, Isobutanol und Benzol extrahiert, CCl_4 löst nicht. Wenn man einen bedeutenden Überschuß an Reagens verwendet, genügt eine einmalige Extraktion. Man mißt den roten Komplex am besten bei p_H 4 und 540 mμ, den gelben bei p_H 7 und 430 mμ, beide Komplexe im Gleichgewicht am besten bei etwa 480 mμ, da dann ein Verschieben des Gleichgewichts die optische Dichte nur wenig beeinflußt. In Abwesenheit von Eisen bevorzugt man das Einhalten höherer p_H-Werte, da das den erforderlichen Überschuß an Reagens senkt. Anwesendes Eisen muß zu Fe^{II} reduziert werden (z. B. mit Thiosulfat), da es in der zweiwertigen Form mit 1,8-Dihydroxynaphthalin nicht reagiert. In Gegenwart von Eisen ist das Steigern des p_H-Wertes nicht zu empfehlen, da das reduzierte Eisen dann leicht oxydiert würde. Co^{2+}, Ni^{2+} und Cu^{2+} stören die Extraktion nicht, auch ein 50facher (gegenüber Ti) Überschuß an Cr^{III} darf zugegen sein, größere Cr-Mengen sind abzutrennen; fünfwertiges Vanadium stört (gibt grünen extrahierbaren Niederschlag). $FeCl_3$, $AuCl_3$, $NaNO_2$ und $K_2Cr_2O_7$ stören. — *Ausführung.* Zur *Bestimmung des Ti in Stählen* ohne Cr-Abscheidung löst man (bei 0,05% Ti) 0,1 g Stahl (mit etwa 0,05% Ti) in 20 ml Schwefelsäure (1 : 5), setzt 2 ml Salpetersäure (D 1,4) hinzu, vertreibt die Stickoxyde und fügt einige Tropfen NH_4SCN-Lösung sowie etwas festes Natriumthiosulfat hinzu (die dabei erfolgende Schwefelausscheidung stört nicht). Anschließend versetzt man mit 3 ml 0,4%iger alkoholischer 1,8-Dihydroxynaphthalinlösung, bringt mit konz. Ammoniak (D 0,9) auf $p_H \sim 4$ (Indicatorpapier) und verdünnt mit 0,5 n Acetat-Ammoniak-Pufferlösung (p_H 4) auf 50 ml. Die Lösung wird endlich im Scheidetrichter mit 10 ml n-Butanol einmal extrahiert, der Extrakt wird durch ein trocknes Filter filtriert und mit Butanol auf 15 ml verdünnt. Die Extinktionsmessung erfolgt bei 478 mμ. Die Eichkurve ist eine Gerade.— *Bei hohem Chromgehalt* (Cr : Ti > 50) wird das Cr nach dem Abdampfen der N-Oxyde mit Persulfat-Silbernitrat oxydiert, dann fällt man Ti+Fe mit Ammoniak, filtriert, wäscht, löst in heißer Salzsäure, dampft (falls erforderlich) bis zum erwünschten Volumen ein und verfährt weiter wie oben. *Zur Ti-Bestimmung im Ferrosilicium* löst man 1—2 g Probe in einer Platinschale durch ein Gemisch von Flußsäure und Salpetersäure, dampft zweimal mit Schwefelsäure (1 : 1) bis zum Auftreten der SO_3-Nebel ab, kühlt, verdünnt mit 100 ml Wasser, setzt 10 ml konz. Salzsäure hinzu und erhitzt bis zur völligen Auflösung. Man dampft dann bis auf ein kleines Volumen ein, bringt auf 50 ml, entnimmt einen aliquoten Teil, setzt Thiosulfat hinzu und verfährt weiter wie oben.

[1] Ukrain. chim. Ž. **23**, 376—380 (1957). Univ. Kiev. A. v. Wilpert

Bei der Bestimmung von Stickstoff in molybdänhaltigen Stählen nach der Methode von Kjeldahl werden oft, wie R. Castro, J. Allemand und R. Poussardin[1] beobachtet haben, zu hohe Werte gefunden. Eingehende Untersuchungen zeigen, daß der Stickstoff aus Nitraten stammt, die auch in „analysenreiner" Salzsäure oft noch vorhanden sind. Die Zersetzung dieser Nitrate wird offensichtlich durch das Molybdän sehr begünstigt. Ob eine Säure rein genug ist, kann dadurch geprüft werden, daß man in möglichst reinem Eisen, z. B. Elektrolyteisen, die Stickstoffbestimmung erst ohne und dann unter Zusatz von etwa 0,1% Mo durchführt. Stimmen die beiden Werte nicht miteinander überein, so muß die Säure verworfen oder durch sehr sorgfältige Destillation gereinigt werden.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 530—534 (1957). Lab. Rech. Aciéries d'Ugine, Savoie (Frankreich). G. Denk

Zur Bestimmung von Antimon in Gußeisen wird nach R. C. Rooney[1] das Material in Salpetersäure gelöst und Rückstand und Filtrat getrennt zur photometrischen Bestimmung (Farbreaktion mit Kaliumjodid in schwefelsaurer Lösung)

aufgeartbeiet. Von den in Gußeisen vorkommenden Begleitelementen verursacht bei der angegebenen Arbeitsweise lediglich Wismut einen geringfügigen positiven Fehler, der normalerweise vernachlässigt werden kann. Bei Gegenwart größerer Wismutmengen muß eine Korrektur in der von E. W. McChesney[2] vorgeschlagenen Art vorgenommen werden. — *Arbeitsweise.* Man löst 5 g (1 g) Probe bei Antimongehalten unter 0,05% (0,05—0,25%) in 120 ml (30 ml) Salpetersäure (1 : 4), erhitzt zum Sieden, filtriert unter Zuhilfenahme von Filterschleim in ein konisches 400 ml-Becherglas und wäscht gründlich mit heißem Wasser nach. Der Rückstand wird im Porzellantiegel bei etwa 600° C verascht, in einem Platintiegel nach Zugabe von 10 Tr. Schwefelsäure (1 + 4) sowie 2—3 ml 40%iger Flußsäure abgeraucht und mit 1—2 g Kaliumhydrogensulfat geschmolzen. Nach Auslaugen der Schmelze mit Wasser und 10 ml 20 n Schwefelsäure dampft man bis zum beginnenden Rauchen ein, kühlt, spült die Becherglaswand mit 3—5 ml Wasser ab und erwärmt bis zur vollständigen Lösung. Nach Überführen in einen 50 ml-Meßkolben versetzt man in der Kälte mit 20 ml Reagenslösung (500 g Kaliumjodid + 100 g Natriumhypophosphit in Wasser zu 1000 ml gelöst) und nach 5 min mit 1—2 Tr. Stärkelösung. Die Blaufärbung wird mit Natriumthiosulfatlösung (10 g + 1 g Na_2CO_3 im Liter) vorsichtig weggenommen; man füllt die gelbe Lösung zur Marke auf und photometriert sofort bei 425 mμ in 2 oder 0,5 cm-Küvetten gegen einen Reagentienblindwert. — Das Filtrat hält man nach Zugabe von 10 ml 2,5%iger Kaliumpermanganatlösung 3—5 min im Sieden, kühlt leicht ab und gibt 20 vol%ige Wasserstoffperoxydlösung bis zur Auflösung des Mangandioxydhydrats hinzu. Nach 5 min langem Kochen zwecks Zerstörung des Peroxyds bringt man auf ein Volumen von 200 ml, versetzt in der Siedehitze aus einer Pipette mit 1 ml der Kaliumpermanganatlösung, kocht vorsichtig 15 min und läßt den entstandenen Niederschlag absitzen. Wenn bei hochgekohlten Eisensorten nach 1—2 min langem Kochen sich überhaupt noch kein Niederschlag ausgebildet hat, gibt man tropfenweise weitere Permanganatlösung bis zur starken Violettfärbung zu, erhält 3—5 min im Sieden und fährt in der beschriebenen Weise fort. Der abfiltrierte (Whatman Nr. 541) und gut mit heißer 2%iger Ammoniumnitratlösung ausgewaschene Niederschlag wird mit Hilfe von heißem Wasser, konz. Salzsäure und Wasserstoffperoxyd in das Fällungsgefäß zurückgespült, mit 1 ml 20 n Schwefelsäure sowie 10 ml konz. Salpetersäure versetzt und gerade zum Rauchen eingeengt. Nach Zugabe von 10 ml Wasser wird bis zum vollständigen Lösen erwärmt und der Eisengehalt der Lösung abgeschätzt, indem man 1 μl der Lösung sowie 1 μl einer Vergleichseisenlösung (0,5 g Fe/100 ml) auf ein Whatman-Papierfilter Nr. 1 bringt, das Papier über einer Flasche mit Ammoniak (D 0,880) dämpft, und die Braunfärbung der Tüpfel vergleicht. Ist der Probetropfen schwächer gefärbt als der Vergleichsflecken (Eisenmenge unter 0,05 g), so dampft man nach Versetzen mit 9 ml 20 n Schwefelsäure eben zum Rauchen ein, überführt mit Wasser in einen 50 ml-Meßkolben und arbeitet weiter, wie bei der Untersuchung des Rückstandes beschrieben wurde. — Bei Eisenmengen $> 0{,}05$ g ist eine Umfällung erforderlich. Hierzu versetzt man mit 5 ml Kaliumpermanganatlösung, Wasserstoffperoxydlösung bis zur Entfärbung und dampft bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen ein. Nach Verdünnen mit 200 ml Wasser gibt man 5 g Ammoniumnitrat zu, erhitzt zum Sieden, versetzt mit 1 ml Kaliumpermanganatlösung, kocht 15 min und filtriert nach dem Absitzen durch ein Whatman-Filter Nr. 540. Man löst den Niederschlag in der oben angegebenen Weise in Salzsäure und Wasserstoffperoxydlösung, erhitzt nach Zugabe von 10 ml 20 n Schwefelsäure sowie 10 ml konz. Salpetersäure bis zum Rauchen und verfährt weiter wie bei der Untersuchung des Rückstandes. Ist die Lösung durch Anwesenheit von Kieselsäure getrübt, entwickelt man die Farbe wie üblich, filtriert jedoch in die Küvette. Die Eichkurven werden getrennt für die

Meßbereiche 0,01—0,05% sowie 0,001—0,010% Antimon mit Standardlösungen von Kaliumantimonyltartrat aufgestellt.

[1] Analyst **82**, 619—623 (1957). British Cast Iron Res. Assoc., Bordeley Hall Alvechurch, Birmingham (England). — [2] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **18**, 146 (1946). H. GARSCHAGEN

Zur Bestimmung kleiner Chrommengen (0,01—0,15%) in Stahl empfiehlt A. FOULON[1] folgende *Arbeitsweise.* 0,2 g Stahlspäne werden im Becherglas auf einer Heizplatte (400—450° C) in 10 ml Säuregemisch (gleiche Teile 70%ige Perchlorsäure, Salpetersäure [1 : 1] und Wasser) gelöst und bis zum Auftreten starker Perchlorsäurenebel eingedampft. Nach Erscheinen der ersten festen Ausscheidungen taucht man unter Umschwenken in kaltes fließendes Wasser, nimmt das Glas wieder heraus und kühlt erneut, um es dann zur vollständigen Abkühlung in Wasser stehen zu lassen, wodurch ein Springen des Glases vermieden wird. Die heiße Lösung erstarrt dann auf einmal zu einer festen, hellen Masse, die je nach Chromgehalt verschieden stark rosa gefärbt ist. Fehlt die Färbung, so ist entweder kein oder fast kein Chrom zugegen (selten), oder die Oxydation war unvollständig, in welchem Fall die Probe zu verwerfen ist. Man löst die Masse in wenig Wasser, überführt in einen 100 ml-Meßkolben, versetzt mit 60—70 ml Dinatriumhydrogenphosphatlösung (75 g krist. Salz/l) und füllt mit Wasser auf. Nach Absitzen des schleimigen Niederschlages werden 50 ml des klaren Filtrates in einem 100 ml-Meßkolben mit 1 ml Diphenylcarbazidlösung (1 g in 100 ml Methanol) sowie 5 ml Salzsäure (1 : 1) versetzt, kurz geschüttelt, mit Wasser zur Marke aufgefüllt und photometriert. Die Auswertung erfolgt mit Hilfe einer Eichkurve, die aus reiner Eisenlösung und abgestuften Chromatlösungen aufgestellt wird.

[1] Chemiker-Ztg. **81**, 714 (1957). H. GARSCHAGEN

Die Bestimmung von Urandioxyd in Edelstahl führen L. SILVERMAN, W. W. HOUK und L. MOUDY[1] mit Hilfe eines röntgenfluorescenz-spektroskopischen Verfahrens durch. Die Methode wurde ausgearbeitet für die Bedürfnisse der Reaktortechnik, wo Stähle mit Gehalten von 15—25% UO_2 auftreten. Zur Messung der Strahlungsintensität wird ein Scintillationszähler mit zusätzlicher Stabilisierungseinrichtung verwendet. Als innerer Standard wird Strontium zugesetzt. — *Arbeitsweise.* Etwa 1 g der Probe wird in 20 ml Königswasser gelöst, mit einigen Tropfen Flußsäure versetzt und mit 15 ml Perchlorsäure bis zum Auftreten von $HClO_4$-Dämpfen eingeengt. Nach dem Abkühlen werden 2 ml Strontiumnitratlösung [100 mg $Sr(NO_3)_2$/ml] zugegeben und mit Wasser zu 100 ml aufgefüllt. Von dieser Lösung werden etwa 10 ml zur Füllung der Meßzelle verwandt. Dann wird je 4 mal die Zeit gemessen (40—70 sec) in der 204800 Impulse im Zählgerät gezählt werden: je für die Sr-Kα-Linie (T_{Sr}) und die U-Lα-Linie (T_U). Der Quotient T_{Sr}/T_U ergibt an Hand einer Eichkurve den Gehalt an UO_2. Die Methode liefert im Bereich zwischen 15 und 25% UO_2-Werte mit einem mittleren Fehler von weniger als 0,5% bezogen auf die Gesamteinwaage. Große Gehalte an Fe, Cr und Ni stören die Bestimmung nicht.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1762—1764 (1957). North American Aviation, Inc., Canoga Park, Calif. (USA). H. WUNDERLICH

Über die photometrische Bestimmung von Spuren Chrom in Nickel und Vanadium, Spuren Vanadium in Chrom sowie von Spuren Nickel in Chrom und Vanadium haben J. T. MCALOREN und G. F. REYNOLDS[1] ausführliche Untersuchungen angestellt. Um die Bestimmung des Chroms nach der Diphenylcarbazidmethode neben großen Mengen Vanadium zu ermöglichen, wird dieses als Vanadium-8-hydroxychinolinkomplex mit Hilfe von Chloroform entfernt. Zur Vanadiumbestimmung neben viel Chrom dient die Extrahierbarkeit des Vanadiumkupferronates mit

Chloroform und anschließende Farbreaktion mit Phosphorsäure. Nickel kann als Dimethylglyoximkomplex abgetrennt und photometriert werden. — *Zur Chrombestimmung in Nickel-Vanadiumpellets* wird die Einwaage, die so bemessen ist, daß die Endlösung 0,1—1,0 μg Chrom/ml enthält, in möglichst wenig Mischsäure (3 Teile 11 m Salzsäure und 1 Teil 16 m Salpetersäure) gelöst und nach Zugabe von einigen Tropfen 18 m Schwefelsäure zur Trockne gedampft. Man nimmt den Rückstand in 5 ml Wasser auf, kühlt ab, versetzt mit 2 Tropfen Methylorangelösung, neutralisiert mit 0,1 n Natriumcarbonatlösung bzw. 0,1 n Schwefelsäure und füllt in einem 100 ml-Meßkolben mit Wasser auf. 10 ml der Auffüllung werden in einem Scheidetrichter mit 1,3 ml 5,25% iger alkoholischer 8-Hydroxychinolinlösung versetzt, einige Minuten stehen gelassen und anschließend mit 20 ml Chloroform 1 min lang kräftig geschüttelt. Nach Ablassen der organischen Phase wiederholt man die Extraktion noch 4 mal mit je 5 ml Chloroform und filtriert schließlich die wäßrige Schicht durch ein angefeuchtetes Filter. Man versetzt mit 2,5 ml 2 n Schwefelsäure, 1,0 ml 1% iger Silbernitratlösung sowie 0,25 g Ammoniumpersulfat, kocht 10 min, filtriert und verdünnt mit Wasser auf 20 ml. Nach Zugabe von 2,0 ml 2,5% iger Diphenylcarbazidlösung (in Wasser—Aceton 1 : 1) füllt man in einem 25 ml-Meßkolben auf und photometriert nach 1 Std in einer 2 cm-Küvette bei 540 mμ. *Eichkurve.* In 50 ml-Bechergläser gibt man in Form von Standardlösungen je 25 mg Vanadium und 0, 12,5, 25, 37,5, 50 und 62,5 μg Chrom. Man neutralisiert mit 0,1 n Natriumcarbonatlösung bzw. 0,1 n Schwefelsäure gegen 2 Tropfen Methylorangelösung und füllt in einem 25 ml-Meßkolben mit Wasser auf. 10 ml der Auffüllung werden im Scheidetrichter in der gleichen Weise wie die Probelösung weiter behandelt. — *Vanadiumbestimmung in Chromoxyd-Pellets.* Eine geeignete Probenmenge — die Endlösung soll 16—24 μg Vanadium/ml enthalten — wird im Platintiegel durch Schmelzen mit 5 g Natriumcarbonat aufgeschlossen. Die erkaltete Schmelze wird mit möglichst wenig 1 n Schwefelsäure vollständig gelöst und in einem 100 ml-Meßkolben mit Wasser zur Marke aufgefüllt. 10 ml der Auffüllung werden mit 1 n Natriumcarbonatlösung gegen Methylorange neutralisiert, mit 1 ml 18 m Schwefelsäure, sowie 0,5 ml 30% iger Wasserstoffperoxydlösung versetzt und 10 min gekocht. Nach dem Abkühlen gibt man 5 ml 6% ige wäßrige Kupferronlösung zu, verdünnt auf etwa 20 ml und schüttelt 1 min mit 20 ml Chloroform aus. Nach Abtrennen der Chloroformschicht wird die Extraktion noch 3 mal mit je 5 ml Chloroform wiederholt. Sämtliche Chloroformauszüge werden vereinigt, in einer Platinschale vorsichtig zur Trockne gedampft und der Rückstand mit 0,5 g Natriumcarbonat geschmolzen. Man löst die erkaltete Schmelze in möglichst wenig 1 n Schwefelsäure, versetzt mit 5 ml 2 n Schwefelsäure sowie 2 ml Phosphorsäure (1 : 2) und 1,0 ml 0,5 m Natriumwolframatlösung, kocht auf und füllt nach dem Abkühlen in einem 25 ml-Meßkolben auf. Nach 30 min wird in 2 cm-Küvetten bei 450 mμ photometriert. *Eichkurve.* Von einer Standardlösung, die 0,5 n an Schwefelsäure ist, gibt man in 500 ml-Bechergläser Vanadiummengen von 400—600 μg. Man versetzt mit 5 ml 2 n Schwefelsäure, 2 ml Phosphorsäure sowie 1 ml 0,5 m Natriumwolframatlösung, füllt in einem 25 ml-Meßkolben zur Marke auf und photometriert nach 30 min bei 450 mμ. — *Nickelbestimmung in Chromoxyd-Pellets.* Eine geeignete Probenmenge — die Endlösung soll 0,1—1,0 μg Nickel/ml enthalten — wird im Platintiegel mit 5 g Natriumcarbonat aufgeschlossen, die erkaltete Schmelze in wenig 1 n Schwefelsäure gelöst und in einem 100 ml-Meßkolben aufgefüllt. 10 ml der Auffüllung werden in einem kleinen Scheidetrichter mit 5 ml 10% iger Natriumcitratlösung, einem Überschuß an konz. Ammoniaklösung sowie 2 ml 1% iger äthanolischer Dimethylglyoximlösung versetzt und die Mischung 4 mal mit je 3 ml Chloroform ausgeschüttelt. Die gesammelten Chloroformauszüge werden mit 5 ml 2% iger Ammoniaklösung ausgeschüttelt, nach der

Phasentrennung wäscht man die wäßrige Schicht mit 5 ml Chloroform und schüttelt die vereinigten Chloroformauszüge 3mal mit je 5 ml 0,5 n Salzsäure aus. Die wäßrigen Phasen werden durch ein angefeuchtetes Filter in einen 25 ml-Meßkolben filtriert. Man gibt 1 ml gesättigtes Bromwasser, nach 10 min konz. Ammoniak bis zum Verschwinden der Bromfarbe hinzu, kühlt gegebenenfalls ab, versetzt mit 1 ml 1% iger Dimethylglyoximlösung und füllt zur Marke auf. Die Lösung wird in 2 cm-Küvetten bei 450 mμ photometriert. *Eichkurve.* In 25 ml-Meßkölbchen werden Standardlösungen mit Nickelgehalten von 6,25—62,5 μg mit Wasser aufgefüllt und aliquote Teile von 10 ml in der beschriebenen Weise weiterbehandelt. Die angeführten Beleganalysen stehen in guter Übereinstimmung mit den spektralanalytisch erhaltenen Werten.

[1] Metallurgia (Manchester) **57**, 52—56 (1958). Chemical Inspectorate, Ministry of Supply. H. Garschagen

4. Analyse von biologischem Material

Aminosäuren. *Kleine Mengen* (0,25—1,25 μg Aminostickstoff) lassen sich nach H. R. Roberts und M. G. Kolor[1] nach papierchromatographischer Trennung auf gepufferten Papierstreifen (Whatman Nr. 1, 23×57 cm) und Anfärbung mit Ninhydrin bzw. Isatin (Hydroxyprolin) mit einem Fehler von 2—5% durch unmittelbare Messung der Fleckendurchlässigkeit auf dem Papier bestimmen. Verff. benutzen das von E. F. McFarren und J. A. Mills[2] beschriebene absteigende Verfahren, bei welchem die Isolierung der einzelnen Komponenten aus einem Gemisch von 20 Aminosäuren in wohlgeformten Flecken mit Hilfe von sieben verschiedenen, gepufferten zweiphasigen Laufmitteln auf entsprechend gepufferten Papieren gelingt.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1800—1802 (1957). Nat. Dairy Products Corp., Oakdale, L. I., N. Y. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **24**, 650 (1952). H. Hartkamp

Über die Entsalzung von Aminosäurelösungen berichtet D. L. Buchanan[1]. Bereits M. E. Carsten[2] hat die salzhaltige Aminosäurelösung an einem Kationenaustauscher adsorbiert und mit verdünntem Ammoniak eluiert, wobei zunächst die Aminosäuren und dann die anorganischen Kationen heraustreten. Da auf diese Weise stärker basische Aminosäuren, wie Arginin, Schwierigkeiten bereiten, verwendet der Verf. Piperidin als Elutionsmittel. — *Arbeitsweise.* Ein Trennrohr (1,3×68 cm) wird mit Dowex 50-X-4 (200—400 mesh) in der H-Form beschickt. Man tropft das salzhaltige Aminosäuregemisch, das etwa 9 Millimole Aminosäuren in 75 ml enthalten soll, auf die Säule auf und wäscht mit Wasser nach, bis das Eluat neutral reagiert. Dann eluiert man mit 0,1 n Piperidinlösung und fängt die Eluate in einem Fraktionssammler auf. Nach 600 ml Eluat folgen in 250 ml alle Aminosäuren. Nach 200 ml salzfreiem Eluat ist im Eluat die Hauptmenge Natriumionen neben einer Spur Kaliumionen nachweisbar. Die Eluate werden zur Trockne eingedampft, um Piperidin zu entfernen, mit Salzsäure abgeraucht, getrocknet und gewogen.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1877—1878 (1957). Veterans Admin. Hosp., West Haven, a. Yale Univ., New Haven, Conn. (USA). — [2] J. Amer. chem. Soc. **74**, 5954 (1952). G. Kainz

Eine neue Methode zur Mikrobestimmung von Cystein in Proteinen mittels Hydrazinolyse arbeiten K. Kuratomi, K. Ohno und S. Akabori[1] aus. Sie beruht auf der reduktiven Zersetzung beider Verbindungen durch Hydrazin bei 120° C[2], nach der Gleichung: Cystin (oder Cystein) + $NH_2 \cdot NH_2 \rightarrow H_2S + NH_3$

$+ N_2 +$ unbekannte Substanz. Der entstandene Schwefelwasserstoff wird nach L. H. ALMY[3] und I. S. LORANT[4] mit Hilfe der Reaktion von CARO bestimmt. *Methionin* und *Taurin* liefern keinen Schwefelwasserstoff. — *Durchführung.* In A (Abb. 1) bringt man die Proteineinwaage mit 10—50 μMol Cystin + Cystein ein, fügt 0,5 ml Hydrazinhydrat hinzu, versieht mit dem Kühler und dem Gasableitungsrohr B. Man erhitzt A auf 115—120° C im Ölbad 5—7 Std lang, je nach Proteinmenge. Dann kühlt man A mit kaltem Wasser, wäscht den Kühler mit 2—3 ml dest. Wasser, überträgt den Inhalt von A in einen Meßkolben und verdünnt, so daß 1—3 μMol H_2S auf 4—5 ml vorhanden sind. 4,0 oder 5,0 ml dieser Lösung pipettiert man in das mit Hahntrichter sowie Ein- und Ableitungsrohr versehene Reagensglas. Man verschließt mit Gummistopfen und läßt aus dem Trichter bis auf einige Tropfen 10 ml 6 n Schwefelsäure zur Lösung laufen und Stickstoff 30 min (etwa 1,2—1,5 l) durchströmen. Der durch Erhitzen im Wasserbad bei 50—55° C völlig vertriebene Schwefelwasserstoff wird in 5,0 ml Zn-Acetatlösung (60 g Zn-Acetat, 17 g Na-Acetat und 0,05 g Na-Chlorid im Liter) aufgefangen. Hierauf pipettiert man rasch in diese Lösung 5,0 ml Dimethyl-p-phenylendiaminhydrochloridlösung (0,5 g in 1 l einer Lösung von 200 ml konz. Schwefelsäure in Wasser) und 1,0 ml Eisen(III)-ammoniumsulfatlösung (31 g werden in Wasser gelöst mit 6,3 ml konz. Schwefelsäure versetzt und mit Wasser zu 250 ml verdünnt). Man schüttelt gelegentlich, verdünnt die farbige Lösung 5- oder 10mal und photometriert in einer 10 mm-Küvette bei 630 mμ. Die Methode liefert sehr gute Ergebnisse.

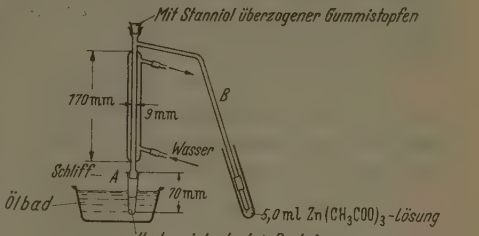


Abb. 1. Apparat zur Hydrazinolyse nach KURATOMI u. Mitarb.

[1] J. Biochemistry (Tokyo) **44**, 183—190 (1957). Univ. Osaka u. Juntendo Univ. Tokyo (Japan). — [2] AKABORI, S., K. OHNO u. K. NARITA: Bull. chem. Soc. Japan **25**, 214 (1952). — [3] J. Amer. chem. Soc. **47**, 1381 (1926); vgl. diese Z. **71**, 479 (1927). — [4] Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **185**, 245 (1929); vgl. diese Z. **81**, 150 (1930).
H. FREYTAG

Ein colorimetrisches Verfahren zur Bestimmung von Tyrosin in Proteinhydrolysaten gründen G. CERIOTTI und L. SPANDRIO[1] auf die empfindliche und spezifische Farbreaktion zwischen α-Nitroso-β-naphthol und Tyrosin[2]. Der rote Farbstoff ist aber instabil. Durch systematische Variierung der experimentellen Bedingungen bei der Erhitzung mit Salpetersäure nach S. UDENFRIEND und J. R. COOPER[3] ermitteln die Verff. die optimalen Bedingungen für die Bestimmungsmethode. — *Ausführung.* Man gibt zu 5 ml Probelösung 1 ml einer 0,1%igen Lösung von α-Nitroso-β-naphthol in 0,1 n Natronlauge, 0,5 ml 2,5 n Salpetersäure und 1,5 ml Salzsäure (D 1,19). Die Mischung wird genau 2 min im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Extinktion der roten Lösung bei 510 mμ gegen eine Blindprobe gemessen. Das Beersche Gesetz ist von 1—16 μg gültig. Die mittlere Abweichung beträgt $\pm$ 1,5%.

[1] Biochemic. J. **66**, 607—610 (1957). „Centro Tumori" di Busto Arsizio (Italien). — [2] GERNGROSS, O., K. VOSS u. T. HERFELD: Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 435 (1933). — [3] J. biol. Chemistry **196**, 227 (1952); vgl. diese Z. **139**, 457 (1953). A. MÜHRDEL

Zur Bestimmung von Tyrosin (I) und Tryptophan (II) in Proteinen beschreiben W. L. Bencze und K. Schmid[1] eine spektrophotometrische Methode, die auf der Absorptionsmessung im Bereich von 278 und 293 mμ beruht. Die Neigung der an beide charakteristischen Absorptionsmaxima der gemessenen Kurve gezogenen Tangente ist ein Maß für die Menge beider Aminosäuren. Auch die Bestimmung von H-gebundenem nichtionisierbarem I in gewissen Proteinen ist möglich. Die Extinktionskoeffizienten schwanken von 134 für I allein bis 266 für II allein, abhängig vom molaren Mischungsverhältnis. Die Maxima treten bei etwa 282 und 292 mμ für II und ionisiertes I auf (vgl. Abb. 2). Nach Anlegen der Tangente an beide Maxima errechnet man $\frac{(a/b)\,1000}{E_{max}} = S$. Die so errechneten S-Werte stehen in einer einfachen Beziehung zu den molaren I/II-Verhältnissen (R). Mit steigendem R-Wert nehmen auch die S-Werte zu. Die Zunahme erreicht bei dem Molverhältnis 1:1 ($R = 1$) ein Maximum. Man kann jede I/II-Mischung durch Zugabe von Tyrosin oder Tryptophan auf das Verhältnis 1:1 bringen. Bei der Untersuchung der Proteine bestimmt man also zuerst das Verhältnis I/II aus der Absorptionskurve, titriert dann bis zum Verhältnis 1:1 und kann aus den Ergebnissen die Gehalte von I und II berechnen.— Die Methode liefert genaue Ergebnisse, wenn die Proteine keine Fremdabsorption aufweisen. Der Vergleich des Absorptionswertes eines Proteins bei 320 mμ mit dem entsprechenden eines Gemisches von freiem I und II im gleichen Verhältnis und mit der gleichen Maximalabsorption ist ein gutes Kriterium für das Vorhandensein einer solchen Fremdabsorption. Man berücksichtigt sie nach G. H. Beavan und E. R. Holiday[2]. — Nach dieser Methode konnte im *Orosomucoid* das molare I/II-Verhältnis mit 3:1 ermittelt werden, entsprechend einem I-Gehalt von 4,5 Mol-% und einem II-Gehalt von 1,7 Mol-%. In *Lysozym* wurden etwa 3,2 Mol I und 7 Mol II gefunden. Im *Ovalbumin* sind die I-Reste bei p_H 12 nur teilweise dissoziiert, das molare I/II-Verhältnis beträgt 1:1 und ändert sich nicht mit der Inkubationszeit.

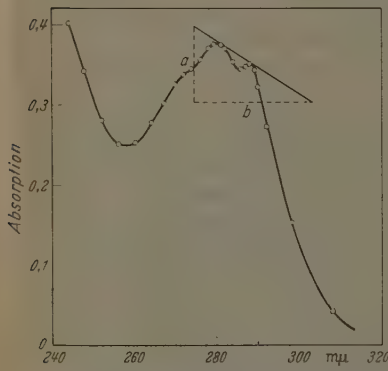


Abb. 2. Bestimmung des molaren Verhältnisses Tyrosin/Tryptophan aus der Neigung der Tangente an die Absorptionskurve nach Bencze u. Schmid

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1193—1196 (1957). Harvard Med. School und Gen. Hospital, Boston, Mass. (USA). — [2] Advances Protein Chem. **7**, 319 (1952).

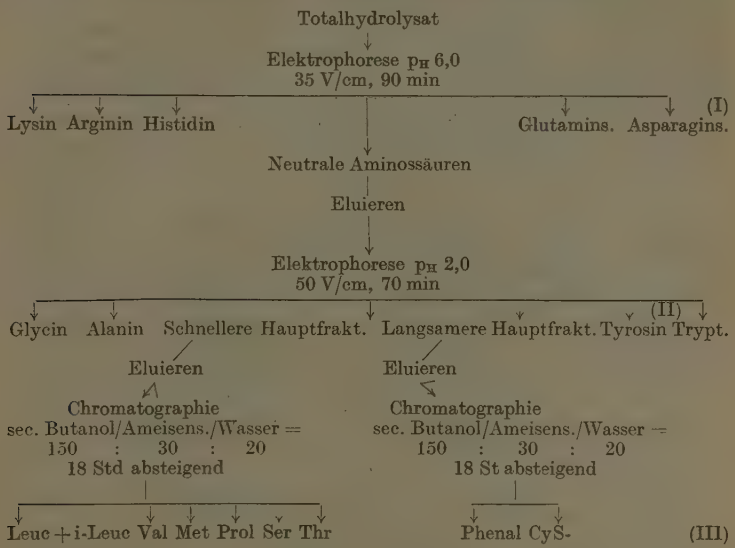
H. Freytag

Zum Nachweis von Hydroxyprolin in der Papierchromatographie benutzen M. G. Kolor und H. R. Roberts[1] ein Reagens, das aus 270 mg Ninhydrin, 130 mg Isatin und 2 ml Triäthylamin, gelöst in 100 ml wassergesättigtem n-Butanol, besteht. Hydroxyprolin gibt eine purpurrote, Prolin eine gelborange Färbung. Für insgesamt 20 Aminosäuren sind die Färbungen angegeben. Das Chromatogramm wird in obige Lösung eingetaucht und bei 60° C 15 min getrocknet. 0,01 μg Hydroxyprolin lassen sich so nachweisen. Trocknet man 1 Std, so sind noch 0,0075 μg nachweisbar.

[1] Arch. Biochem. Biophysics **70**, 620—622 (1957). Nat. Dairy Prod. Corp., Oakdale, Long Island, New York (USA).

B. Rossmann

Eine wesentliche Verbesserung der quantitativen Totalanalyse von Proteinhydrolysaten mittels Hochspannungspherographie[2] hat K. Dose[1] angegeben. Es wird vor allem eine Verkürzung der Analysendauer bei Analysenproben von 3 mg für die Einzelbestimmung erreicht bei einem mittleren Fehler von 5% für die allein durch Hochspannungspherographie auftrennbaren Aminosäuren. Der Analysengang ist in der Tabelle zusammengestellt. Als Pufferlösungen werden verwendet: bei p_H 6,0 ein



Gemisch von 10% Pyridin und 1% Essigsäure in Wasser, bei p_H 2,0 15%ige Essigsäure mit 5% Ameisensäure. Gefärbt wird mit 0,5%igem Ninhydrin in n-Butanol, das mit Pyridin-Eisessig-Wasser im Verhältnis 10 : 1 : 95 gesättigt ist. Eluiert wird mit 10%ig gesättigter Lösung von Kupferacetat in 96%igem Methanol. 25 mg Protein werden unter Luftabschluß im verschmolzenen Reagensglas 18 Std bei 90 °C mit Salzsäure 1 : 1 hydrolysiert, über Ätzkali und Schwefelsäure getrocknet (Hochvakuum) und in 1 ml Wasser aufgenommen. Die die neutralen Aminosäuren enthaltenden Eluate werden im Hochvakuum über Silicagel lyophilisiert, in 1 ml Wasser aufgenommen und dann weiter pherographiert. Auch die beiden Hauptfraktionen werden vor der weiteren Auftrennung lyophilisiert. Sämtliche Chromatogramme und Pherogramme werden bei 90 °C getrocknet, mit Ninhydrinlösung besprüht, 30 min bei 90 °C entwickelt; die einzelnen Fraktionen werden dann eluiert und bei 530 bzw. 546 mμ photometriert. Empfohlen wird der Vergleich mit einer gleichzeitig analysierten Standardmischung von Aminosäuren mit bekannter, ähnlicher Zusammensetzung.

[1] Biochem. Z. **329**, 416—420 (1957). Max-Planck-Inst. f. Biophysik, Frankfurt/M.
[2] Dose, K., u. A. Caputo: Biochem. Z. **328**, 376 (1956); vgl. diese Z. **158**, 149 (1957).

K. Cruse

Da übliche Färbemethoden bei der papierelektrophoretischen Serumproteinbestimmung bei Gegenwart von Fettemulsionen quantitativ nicht auswertbare Pherogramme liefern, haben K. M. Formusa, R. R. Benerito, W. S. Singleton und J. L. White[1] folgende Methode ausgearbeitet: Zunächst wird der 50×5 cm große Whatman 3MM-Papierstreifen horizontal in der Anordnung nach E. L. Durrum[2] mit Veronalpufferlösung von p_H 8,6 (Ionenstärke 0,05) 3 Std äquilibriert. Zentral werden dann 10—40 μl der Probe aufgegeben und 16—18 Std bei 25° C mit 350 V in Heliumatmosphäre elektrolysiert. Der Streifen wird 20 min bei 110°—120° C getrocknet und 10 min bei 70° C mit Bromphenolblaulösung gefärbt, die 1 g in 1 Liter 95%igem Äthylalkohol enthält, mit Sublimat gesättigt und mit 5 ml Eisessig versetzt ist. Anschließend wird 3mal je 10 min in einer Lösung gewaschen, die 80 g wasserfreies Natriumacetat und 400 ml Eisessig je 4 l enthält. Der Untergrund wird dann farblos. Es wird 5 min im Ofen getrocknet, mit Ammoniak bedämpft und schließlich vollständig getrocknet (10 min). Zur Analyse wird der Streifen durch Eintauchen in die Lösung von 200 ml Xylol in 1 Liter Paraffinöl und 500 ml α-Bromnaphthalin, die mit 17 g Span-80-Emulgator versetzt ist, transparent gemacht. Man läßt das Xylol verdunsten (20 min) und photometriert im Zweistrahl-Photometer (Analytrol R). Die an reinem Albumin, γ-Globulin, an Serum und an vorfraktionierten Serumproben ausgeführten Testanalysen unter diesen standardisierten Bedingungen zeigen, daß die Farbstoffaufnahme unabhängig von der Proteinart der Konzentration des Proteinstickstoffs proportional ist. Auch zwischen Absorption und Proteinstickstoff besteht Proportionalität, sogar über einen gegenüber bisherigen Methoden erweiterten Bereich. Die Vorteile der einzelnen Maßnahmen werden ausführlich erörtert.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1816—1820 (1957). Dep. Agricult., New Orleans, La. (USA). — [2] J. Amer. chem. Soc. **72**, 2943 (1950); siehe auch Cremer, H. D., u. A. Tiselius: Biochem. Z. **320**, 273 (1950); vgl. diese Z. **140**, 294 (1953).

K. Cruse

In Versuchen zur Papierelektrophorese von Serumproteinen haben P. G. Moinat und E. F. Tuller[1] besonders auf den Einfluß von Temperatur und Spannungsabfall hingewiesen. Gearbeitet wird am horizontal und frei hängenden Streifen, entsprechend Abb. 1, der 15 Std bei 4° C elektrolysiert wird und der in Veronal-Acetat-Pufferlösung vom p_H-Wert 8,6 (Ionenstärke 0,1) taucht. 5—6 μl Serum werden als Querstreifen in 2,5 cm Abstand von der Kathode (zur Vermeidung elektroosmotischer Effekte) aufgegeben. Der 4 Std bei Raumtemperatur getrocknete Streifen wird 10 min mit Amidoschwarz 10 B (400 ml Methanol + 50 ml Eisessig + 5 g Amidoschwarz zum Sieden erhitzt, warm filtriert, am folgenden Tag wiederum filtriert) gefärbt und mit Phenol-Eisessig-Wasser-Mischung (100 g Phenol, 300 ml Eisessig, 3 l Wasser) etwa 1,5—4 Std mehrfach gewaschen. Der mit α-Bromnaphthalin in Öl (1 : 5) getränkte Streifen wird densitometrisch bei 600 mμ ausgewertet. — Aus vergleichenden Messungen in verschiedenen Geräten ergibt sich, daß die Trennung sogar unabhängig von der Wahl der Papiersorte gleichmäßig gut

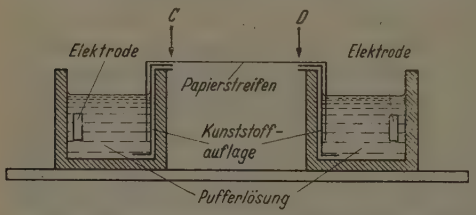


Abb. 1. Elektrophoresezelle für horizontal und frei hängende Streifen nach Moinat und Tuller

gelingt, wenn mit konstantem Spannungsgefälle elektrolysiert wird, das aber unbedingt zwischen den Punkten C und D in Abb. 1 gemessen werden muß (4,9 V/cm), damit Fehler vermieden werden, die durch Unterschiede der verwendeten Elektrophoresekammern oder Streifenlängen auftreten können. Nachdrücklich wird festgestellt, daß die Angabe der verwendeten Gesamtspannung für die Reproduzierbarkeit der Versuche nicht ausreicht. Empfohlen wird auch die Nachprüfung des Spannungsabfalls C—D während der Elektrolyse, um notwendige Korrekturen vornehmen zu können. Die Angabe der Stromstärke als Bezugsgröße für die Reproduzierbarkeit von Messungen wird verworfen. Eindrucksvoll sind weitere Versuche, an denen gezeigt wird, daß äquivalente Trennungen auch bei verschiedenen Temperaturen erhalten werden, wenn z. B. bei 4° C mit 4,9 V/cm, bei 26° C aber nur mit 2,2 V/cm elektrolysiert wird. Da die Zonen bei 37° C stärker verwaschen sind, sollte besser grundsätzlich bei tieferen Temperaturen getrennt werden.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1655—1658 (1957). New England Deaconess Hosp., Boston, Mass. (USA). K. Cruse

Eine neue immuno-elektrophoretische Technik hat J. Kohn[1] angegeben. Sie lehnt sich an die Methode von P. Grabar und C. A. Williams[2] an und besteht in einer Kombination der Celluloseacetat-Membranfilter-Elektrophorese[3] und der Agar-Methode, ist besonders vorteilhaft zur Abtrennung der α_1-Fraktion und verlangt nur geringe Mengen Anti-Serum. Verwendet werden nach Grabar und Williams[2] gepufferte 2—4 mm dicke Agarplatten (18×7,5 cm), auf entsprechenden Glasplatten gegossen, und mit unterlegter Planskizze nach Abb. 2. Zunächst wird eine Elektrophorese des Serums auf 5 cm breiten Membranfilterstreifen (Oxo Ltd., London) ausgeführt. Der feuchte Streifen wird der Länge nach halbiert und eine Hälfte sofort entsprechend Abb. 2 auf die Agarplatte aufgelegt, auch der mit 0,2—0,3 ml Antiserum versehene schmale Streifen, dessen Abstand (0,8 cm) sich nach der Qualität des Antiserums richtet. Die zweite Streifenhälfte wird getrocknet und gefärbt und dient zur Indicierung der Zonen, die in der Agarplatte nach 1—4 Tagen als Fällung entstehen, wenn Serumproteine und Antiserum sich durch Diffusion begegnen. Nach Entfernen der Streifen wird mit einem passenden Blatt abgedeckt und bei 37° C getrocknet. Die Agarfolie kann dann auf der Glasplatte 3—4 Std in 2%iger Essigsäure fixiert werden. Dann wird mit 0,05%iger Lösung von Azocarmin B in 2%iger Essigsäure oder mit Masson's Ponceau-Fuchsinfarblösung (1 : 4 mit 2%iger Essigsäure in 20%igem Alkohol verdünnt) gefärbt (4 bis 6 Std). Mit 10%igem Glycerin in 2%iger Essigsäure wird 30 min nachbehandelt und schließlich bei 37° C getrocknet. Nach dieser mit geringen Verbesserungen nach der Methode von J. Uriel und P. Grabar[4] durchgeführten Färbung werden im Untergrund völlig klare Bilder erhalten.

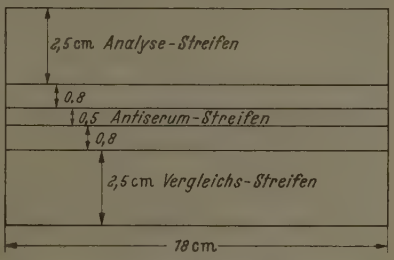


Abb. 2. Anordnung zur Immuno-Elektrophorese nach Kohn

[1] Nature (London) **180**, 986—987 (1957). Queen Mary's Hospital, London (England). — [2] Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **17**, 67 (1955). — [3] Kohn, J. Biochemic. J. **65**/1, 9 (1957); Clin. chim. Acta **2**/4, 297 (1957). — [4] Ann. Inst. Pasteur **90**, 427 (1956). K. Cruse

Über die Bestimmung von Plasmaprothrombin wird referierend berichtet[1]. Trotz vieler Änderungsvorschläge bleibt die Ein-Stufenmethode von QUICK für den klinisch-praktischen Gebrauch, so auch z. B. zur Kontrolle der Behandlung mit Gerinnung hemmenden Pharmaceutica, die Methode der Wahl. Verwirrung entsteht dadurch, daß es drei verschiedene Auswertungsverfahren gibt. Beim ersten wird ein Quotient angegeben, beim zweiten eine aus Verdünnungsreihen errechnete Prozentzahl und beim dritten ein in Prozenten (durch Multiplizieren mit 100) ausgedrückter Index. Besonders die Prozentzahlen der beiden letzten Methoden führen oft zu Verwechslungen. Unter Berufung auf R. BIGGS und R. G. MACFARLANE[2] wird vorgeschlagen, das einfachste, erste Verfahren zu wählen: die Plasmaprothrombinzeit des Patienten, z. B. 24 sec, wird durch die Normalzeit, z. B. 12 sec (für jedes Prothrombinpräparat zu bestimmen) dividiert. Werte zwischen 1,5 bis 2,5 sind als „normal", 3 dagegen als gefährlich anzusehen[2].

[1] Lancet **1957**, II, 679—680. — [2] Human blood coagulation, p. 334. Oxford 1957.

E. MÜLLER, Würzburg

Eine neue Schnellmikromethode zur Bestimmung des Prothrombin (PT)-Gehaltes von Blut empfehlen A. W. ULIN und S. GOLLUB[1]. — *Ausführung.* Man saugt Thromboplastin[2] bis zur Marke „1" einer Pipette zur Zählung weißer Blutkörperchen und bringt es durch Ausblasen auf ein Uhrglas. Dann entnimmt man mit einer zweiten Pipette das gleiche Volumen frisches Blut von der Fingerbeere und bläst es in das Thromboplastin, wobei man gleichzeitig eine Stoppuhr in Gang setzt. Nachdem man zur völligen Mischung noch einige Sekunden lang Luft in den Inhalt des Uhrglases geblasen hat, bewegt man dieses nach weiteren 10 sec, indem man gegen ein weißes Papier beobachtet, bis sich Fibrinflocken bilden oder bis Gelbildung erfolgt. Dieser Zeitpunkt wird abgestoppt und gleichzeitig die Raumtemperatur gemessen. Durch Vergleich mit einer Standardkurve, die bei gleicher Temperatur durch Gerinnung von Blutproben mit bekanntem Pt-Gehalt aufgestellt wurde, läßt sich der gesuchte PT-Wert ermitteln. (Skizzen und Eichkurve im Original.)

[1] J. Lab. clin. Med. **50**, 323—325 (1957). Hillman Med. Center und Hahnemann Med. College Hosp., Philadelphia, Pa. (USA). — [2] Hergestellt nach S. GOLLUB, F. E. KAPLAN, D. R. MERANZE und D. C. SCHLECHTER: Science **114**, 499 (1951).

K. SÖLLNER

Hämoglobinbestimmung. F. RUPPERT[1] äußert sich kritisch zu den *Standardisierungsverfahren für Hämoglobinbestimmungen.* Unter Berücksichtigung der einschlägigen Literatur und eigener Bestimmungen schlägt Verf. zur Hb-Bestimmung die Methode von W. G. ZIJLSTRA[2] und die von K. BETKE und W. SAVELSBERG[3] vor. Bei beiden Methoden wird der Blutfarbstoff in Cyanhämiglobin übergeführt, dessen Extinktion man mißt.

E. KLEIHAUER und K. BETKE[4] berichten ebenfalls über die *Hämoglobinbestimmung als Cyanhämiglobin.* Wegen der großen Stabilität des Cyanhämiglobins (bis zu 1 Jahr haltbar) halten Verff. in Übereinstimmung mit F. RUPPERT[1] die Bestimmung des Blutfarbstoffes als Cyanhämiglobin für das bestgeeignete Verfahren. Sie wählen die Arbeitsweise von K. BETKE und W. SAVELSBERG[3] und stellen fest, daß man mindestens 25 min warten muß, wenn man die Extinktion im monochromatischen Licht bei 540 mμ mißt. Denn erst nach dieser Zeit ist die Umwandlung von Oxyhämoglobin in Cyanhämiglobin vollständig abgeschlossen. Mißt man mit Filterapparaten, braucht man nicht zu warten, sondern kann gleich nach dem Ansetzen auswerten. Wahrscheinlich kompensiert die größere Bandbreite der Filter den Fehler. Die Messungen sind natürlich nicht so exakt wie die in monochromatischem

Licht. Arbeitet man mit dem Elektro-Hämoskop[5] (Filter VG 9), so kann man die vorhandene Eichung nicht benutzen, sondern man muß sich mit einem Spektralphotometer eine Eichkurve anfertigen.

[1] Ärztl. Lab. **3**, 200—202 (1957). — [2] Klin. Wschr. **1954**, 384. — [3] Biochem. Z. **320**, 431 (1950). — [4] Ärztl. Lab. **3**, 202—204 (1957). — [5] Betke, K., u. I. Rodig: Ärztl. Lab. **2**, 95 (1956). E. Müller, Würzburg

Zur Abtrennung des Bilirubinfarbstoffs des Serums und Harns von Ikteruskranken empfehlen A. Pittera und B. Cassia[1] die eindimensionale aufsteigende Chromatographie an Whatman-Papier Nr. 1. Als Lösungsmittel eignen sich besonders die Gemische Wasser-Äthanol (Methanol) (2:1) sowie die wäßrige Phase von mit Wasser gesättigtem n-Butanol. Zur Sichtbarmachung des Bilirubins und der anderen Komponenten des Serums und des Harns erfolgt gleichzeitig an dem in Streifen geteilten Chromatogramm mit Ninhydrin und Sudanschwarz B (Proteine), mit der Diazoreaktion nach Ehrlich (Gallenfarbstoff), mit der Pettenkoffer-Reaktion (Gallensalze) und mit 50%iger $SbCl_3$-Lösung in Eisessig (Gallensäuren). Dabei zeigt sich, daß Bilirubin in Form von Bilirubin-Gallensalzkomplexen mit sehr stabilen Bindungen vorhanden ist. Werden der Urin und das Serum vor der Entwicklung diazotiert, dann läßt sich das Bilirubin abtrennen, so daß Azorubin in Flecken mit niedrigem R_f wandert (0,04—0,08—0,15), die sich deutlich von einem zweiten grünlichgelben Fleck mit variablem R_f-Wert (je nach Lösungsmittel) unterscheiden. Die anderen Komponenten befinden sich in der Frontlinie des Lösungsmittels oder im Fleck mit hohem R_f-Wert.

[1] Boll. Soc. ital. Biol. sperim. **33**, 396—399 (1957). Univ. Catania (Italien). O. Pollak von Emhofen

Über den papierchromatographischen Nachweis alkaloidartiger Substanzen im Harn berichtet M. Bühler[1]. — *Verfahren.* Man schüttelt 10—20 ml mit gesättigter Sodalösung auf p_H 9—10 alkalisierten Harn 5 min lang kräftig mit 10 ml Isoamylacetat, überführt nach völliger, gegebenenfalls durch Zentrifugieren bewirkter Trennung die organische Phase in ein mit Schliffstopfen versehenes Spitzzentrifugenglas und schüttelt nach Zugabe von 5 Tropfen 15%iger Ameisensäure wieder kräftig durch. Die durch Zentrifugieren abgeschiedene wäßrig-saure Phase entnimmt man, indem man mit einer am oberen Ende verschlossenen feinen Pipette von 0,2 ml die Amylacetatschicht durchstößt und die wäßrige Flüssigkeit hochsaugt. Nun trägt man auf Sch. & Sch.-Papier Nr. 2043b 4 cm vom oberen Rande entfernt je $^1/_8$ und $^7/_8$ des Pipetteninhaltes im Abstand von je 3 cm auf, wobei man durch Warmlufttrocknung dafür sorgt, daß die Durchmesser der Startflecken höchstens 1 cm betragen. In weiteren 3 cm Abstand setzt man eine Probe des Testgemisches (s. unten) auf. Für die nach bekanntem Verfahren durchzuführende aufsteigende Entwicklung benützt man die obere Phase des Systems Butanol (Kp 117° C)/98—100%ige Ameisensäure (p.a. Merck)/Wasser (12:1:7). Das nach 10—14 Std Laufzeit 22—25 cm hohe P-chr trocknet man 2 Std lang an der Luft und besprüht dann mit Reagens I (s. unten), wobei basische Arzneimittel sofort in Form beständiger ziegel- bis violettroter Flecken erscheinen (Ausnahme Pervitin!). Zur weiteren Charakterisierung markiert man die Flecke und besprüht erneut mit Reagens II (s. unten), wobei unter Zerstörung des roten Farbstoffes einige Substanzen erneut charakteristische Flecken geben. Einige Arzneistoffe zeigen folgende Charakteristica (Reihenfolge: R_f-Wert, Färbung mit Reagens I, dann mit II, Dosis der Nachweismöglichkeit in 10 ml Urin, zeitliche Nachweisgrenze): *Nicotin* 0,23, violettrot, farblos, 1 Zigarette, 27 Std. *Morphin* 0,31, ziegelrot, karmin, 20 mg, 12 Std. *Dilaudid* 0,32, ziegelrot, karmin, 4 mg, 9 Std. *Eukodal* 0,34,

ziegelrot, schwach bräunlich, 20 mg, 27 Std. *Dicodid* 0,39, ziegelrot, sehr schwach gelbbraun, 15 mg, 12 Std. *Cliradon* 0,61, ziegelrot, leuchtend gelborange, 7,5 mg, 12 Std. *Pervitin* 0,65, violettrot, rasch gelbbraun, farbos, 15 mg, 27 Std. *Dolantin* 0,70, ziegelrot, farblos, 100 mg, 27 Std. *Dromoran* 0,71, ziegelrot, braun, 4 mg, 12 Std. *Polamidon* 0,80, ziegelrot, blaß karmin, dann schwach citronengelb, 5 mg, 27 Std. Verf. gibt auf Grund eigener Erfahrung zahlreiche weitere Hinweise. — *Testgemisch.* Eine mit gesättigter Sodalösung alkalisierte Lösung gleicher Mengen Nicotin, Morphinhydrochlorid, Dicodid, Cliradon, Dolantin und Polamidon schüttelt man 3mal mit Essigsäureäthylester aus, trocknet die Auszüge, dampft sie bei höchstens 50° C Badtemperatur ein und nimmt den Rückstand in Äthanol auf. Einsatz auf dem Startflecken: je etwa 20 μg. *Reagens I.* Eine Lösung von 850 mg Wismutsubnitrat in 10 ml Eisessig und 40 ml Wasser mischt man mit einer Lösung von 8 g Kaliumjodid und 20 ml Wasser. Zum Sprühen mischt man 1 Teil dieser haltbaren Stammlösung mit 2 Teilen Eisessig und 10 Teilen Wasser (v/v). *Reagens II.* Man löst 4,5 g Sulfanilsäure unter Erwärmen in 45 ml konz. Salzsäure und verdünnt mit Wasser auf 500 ml. 10 ml dieser eisgekühlten Lösung versetzt man mit 10 ml kalter, 4,5%iger Natriumnitritlösung, hält 15 min lang auf 0° C und setzt kurz vor dem Sprühen 20 ml 10%ige Natriumcarbonatlösung zu.

[1] Röntgen- u. Laborat.-Praxis **10**, 284—289 (1957). Univ. Tübingen.

K. Söllner

Ein vereinfachtes Verfahren zur Isolierung von Neuraminsäure als Methoxyneuraminsäure mit Hilfe von Ionenaustauschern beschreiben F. Weygand und H. Rinno[1]. Zur Isolierung aus Submaxillarismucin z. B., das sich aus etwa 17,5% Zucker, zahlreichen Aminosäuren und 10—11% Neuraminsäure aufbaut, wird das Mucin zunächst im Autoklaven mit methanolischer Salzsäure gespalten. Dabei wird nach der von E. Klenk und K. Lauenstein[2] angegebenen Methode verfahren. Anschließend wird der bei der Spaltung entstandene Methoxyneuraminsäure-methylester durch Erhitzen mit wäßrigem Ammoniak verseift. Die erhaltene Lösung wird filtriert und zur Entfernung von 80—90% der Chlorionen auf eine ausreichend große Austauschersäule gegeben (die erforderliche Kapazität der Säule ergibt sich aus der zur Neutralisation notwendigen Menge Ammoniak), die mit Dowex 2X10 (OH-Form, 20—50 mesh) bepackt ist. Aus dem Eluat entfernt man das Ammoniak im Exsiccator über konz. Schwefelsäure. Die Methoxyneuraminsäure läßt sich dann im Gegensatz zu den anderen im Hydrolysat von Submaxillarismucin enthaltenen Aminosäuren leicht mit Wasser von dem Kationenaustauscher Dowex 50X4 (H-Form, 20—50 mesh) eluieren. Das Eluat enthält dabei etwa 0,5—0,1% Methoxyneuraminsäure. Erst in den letzten Fraktionen ist eine andere Aminosäure in geringer Konzentration enthalten. Nach dem Eindampfen und Versetzen mit Alkohol kristallisiert die Verbindung sofort. Wegen Einzelheiten in der Durchführung der Isolierung kann auf die ausführliche Beschreibung in der Originalarbeit verwiesen werden.

[1] Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **306**, 173—176 (1957). Techn. Univ. Berlin-Charlottenburg. — [2] Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **291**, 147 (1952); s. auch **288**, 216 (1951); **268**, 50 (1941).

K. Machner

Elektrophoretische Frontalanalyse von Enzymen. S. Nakamura und K. Tanaka[1] haben die Verteilung von Enzymen in biologischen Flüssigkeiten nach der Methode von Tiselius untersucht, die zur quantitativen Analyse der einzelnen Fraktionen abgewandelt wird. Die Zonen werden nach Ausbildung in der Kammer durch Eindrücken von Veronalpufferlösung (p_H 7,8, Ionenstärke 0,1), die mit dem gleichen Volumen Rinderserum versetzt und je 100 ml 48 Std in der Kälte gegen

500 ml Pufferlösung dialysiert ist, durch eine Capillare (1,5 mm) geleitet, in der die Leitfähigkeit gemessen wird und aus der sie tropfenweise entnommen und auf ihre enzymatische Aktivität nach der Methode von O. A. Bessey, O. H. Lowry und M. J. Block[2] untersucht werden. Die Tropfen einer Zone werden mit 1 ml Substratlösung (0,5 ml 0,4%ige Natrium-p-Nitrophenylphosphatlösung und 0,5 ml 0,1 m Carbonatpufferlösung [p_H 9,8] mit 1 mMol $MgCl_2$ aktiviert) 30 min bei 38° C gehalten, dann mit 5 ml 0,1 n Natronlauge versetzt und auf ihre Extinktion bei 410 mμ untersucht (Phosphataseaktivität). Aus den Messungen werden Kurven für Extinktions- und Leitfähigkeits-Gradienten abgeleitet, und nach H. Svensson[3] auf die optische Kurve eingestellt. Ein Maximum der Phosphatasekurve liegt danach zwischen den Zonen von α- und β-Globulin, das zweite an der Stelle der δ-Anomalie, die auf die anfänglichen Konzentrationsunterschiede zwischen Serum- und Pufferlösung zurückgeführt wird. (Diese Anomalie wird bei Analyse der in der Doppelkammer absinkenden Hälfte nicht beobachtet.) Die Beweglichkeit der Alkaliphosphatase wird zu rund 60mal größer als die des Albumins festgestellt.

[1] J. Biochemistry (Tokyo) **44**, 309—316 (1957). Yamaguchi Med. School, Ube (Japan). — [2] J. biol. Chemistry **164**, 321 (1946). — [3] J. Amer. chem. Soc. **72**, 1974 (1950). K. Cruse

Über die chromatographische Trennung von zwei sauren Phosphomonoesterasen und Peroxydase aus Meerrettich berichten H. G. Boman und L. E. Westlund[1]. Zur Untersuchung gelangen entweder Extrakte, die mit Ammoniumsulfat gefällt worden sind[2] oder Gefriertrockenpräparate aus dialysiertem Preßsaft. — *Arbeitsweise.* 20—70 mg Ausgangsmaterial werden in 1—5 ml 0,02 m Trispufferlösung, p_H 7,3 [Tris-(Hydroxymethyl)-Aminomethan/0,1 n Salzsäure] gelöst. Die Säule (17,5 · 1,1 cm) besteht aus Triäthylaminoäthylcellulose nach J. Porath[3] mit einem Stickstoffgehalt von 7,3 mg/g vakuumtrockener Cellulose. Man benötigt für die Säule 5,5 g dieser Cellulose, was 16,5 ml ausmacht. Die Säule wird mit obigem Puffer angesetzt und die Lösung aufgegeben. Die Entwicklung geschieht mit 0,25 m Trispufferlösung, p_H 7,3, bei 18 cm Wasserdruck. Die Fraktionen werden in 10 min-Intervallen aufgefangen (0,45—0,65 ml). Protein wird durch Messen der Extinktion bei 280 mμ bestimmt, die Phosphatase mit p-Nitrophenylphosphat nach H. G. Boman[4], die Peroxydase und Chlorid nach[2]. Die Ergebnisse sind in Diagrammen wiedergegeben und in einer Tabelle zusammengestellt. Dabei zeigt sich, daß unter geeigneten Bedingungen (50 mg Ausgangsmaterial/3 ml Pufferlösung) nicht nur Peroxydase von Phosphatase getrennt werden kann, sondern daß auch 2 Phosphatasen vorliegen. Dieser Befund wird durch Rechromatographie und den Verdrängungseffekt bestätigt. Die theoretischen Möglichkeiten der Trenneffekte werden eingehend erörtert.

[1] Arch. Biochem. Biophysics **70**, 572—584 (1957). Inst. Biochem., Univ. Uppsala (Schweden). — [2] Boman, H. G., u. L. E. Westlund: Arch. Biochem. Biophysics **64**, 217 (1956); vgl. diese Z. **162**, 238 (1958). — [3] Arkiv Kemi **11**, 97 (1957); vgl. diese Z. **160**, 132 (1958). — [4] Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **16**, 245 (1955). E. Müller, Würzburg

Eine Methode zur photometrischen Bestimmung der Esteraseaktivität teilt H. A. Ramsey[1] mit. Es handelt sich dabei um eine Modifikation anderer Methoden, die einige Verbesserungen bringt. Durch die Anwendung von Brij 35 (einem Polyoxyäthylenlaurylalkohol, Fp 40—44° C, der Fa. Atlas Powder Company, Wilmington 99, Del.) erhält man eine Substratlösung, die vollkommen klar ist und nicht opalesciert. Bei der Azofarbstoffbildung ist der optimale p_H-Wert gewählt, und durch Lösen des Farbstoffes in Natronlauge wird die Empfindlichkeit erhöht. — *Ausführung.*

Kurz vor Gebrauch läßt man in ein leicht bewegtes Gemisch aus ~ 50 ml Wasser und 40 ml 0,067 m Phosphat- oder Citratpuffer, dessen Wahl sich nach dem p_H-Optimum der benutzten Esterase richtet, aus einer Pipette dicht über dem Flüssigkeitsspiegel langsam 1 ml Substratstammlösung (siehe unten) einlaufen und verdünnt mit Wasser auf 100 ml. 5 ml dieser verdünnten, gepufferten Substratlösung gibt man in ein 25×200 mm Pyrex-Reagensglas, das bei 25 ml markiert ist. Nach Temperaturausgleich im konstanten Wasserbad setzt man 1 ml der zu prüfenden Esteraselösung zu und mischt gut. Wenn die Hydrolyse, deren Zeitdauer man vorher ermitteln muß, beendet ist, fügt man 5 ml 1,0 m Phosphatpuffer, p_H 6,8, und gleich darauf 0,5 ml 4-Sulfonamidbenzoldiazoniumchloridlösung (siehe unten) hinzu. Nach genau 1 min gibt man 5 ml 1,6 n Salzsäure zu und stellt für 20 min in ein siedendes Wasserbad. Nach Abkühlen läßt man am Rand 5 ml 3,3 n Natronlauge einfließen, verdünnt vorsichtig mit Wasser auf 25 ml und mischt gründlich. Bei 460 mμ mißt man die Extinktion gegen einen Blindansatz, bei dem die Esterase vor der Inkubation durch Erhitzen inaktiviert worden ist. Bei mehreren Ansätzen kann man alle 2 min einen neuen bis zum Zusatz der Salzsäure anfertigen. Von da ab erleiden die Proben keine Veränderung, wenn sie nicht dem Sonnenlicht ausgesetzt sind. — *Standardkurve.* In der gleichen Weise wie vom Substrat stellt man eine Lösung von 2-Naphthol in 1,4-Dioxan und Brij 35 her. 5 ml-Proben behandelt man genau so wie bei der Bestimmung angegeben, mit der Ausnahme, daß man sie nicht mit Esterase inkubiert. Die Extinktion bestimmt man gegen Blindansätze ohne 2-Naphthol. Die Lösung ist nicht haltbar und muß vor Gebrauch angesetzt werden. Da die so erhaltene Standardkurve reproduzierbar ist, braucht kein Standardansatz bei jeder Bestimmungsserie mitzulaufen. — *Substratstammlösung.* In ein 10 ml-Meßkölbchen gibt man nacheinander 3,75 g geschmolzenes Brij 35, 0,296 mMol 2-Naphthylcaprylat oder -palmitat mit Fp 43,0—44,0° C bzw. 69,0 bis 70,5° C, die nach M. M. Nachlas und A. M. Seligman[2] hergestellt werden, und ~ 5 ml destilliertes 1,4-Dioxan. Nach Mischen und Lösen, gegebenenfalls unter leichtem Erwärmen, füllt man mit Dioxan auf. Die Ester sollen höchstens Spuren von freiem 2-Naphthol enthalten. Im Kühlschrank ist die Lösung einige Monate haltbar. — *4-Sulfonamidbenzoldiazoniumchloridlösung* nach M. Harfenist und R. Baltzy[3]. Man mischt gleiche Teile 0,035 m Sulfanilamidlösung in 0,48 n Salzsäure und 0,042 m Natriumnitritlösung, läßt einige Minuten stehen und stellt dann in ein Eisbad, in dem die Lösung 6—8 Std haltbar ist.

[1] Clin. Chemistry **3**, 185—194 (1957). Dep. Animal Ind., State College Raleigh, N. C. (USA). — [2] J. biol. Chemistry **181**, 343 (1949). — [3] J. Amer. chem. Soc. **69**, 362 (1947).

E. Müller, Würzburg

Eine vereinfachte Methode zur Bestimmung von Glutaminsäure-Oxalessigsäuretransaminase im Serum geben Th. Sall, H. K. Richards, E. Harrison und R. M. Myerson[1] an. Es handelt sich um eine Modifikation der Methode von N. E. Tonhazy, N. G. White und W. W. Umbreit[2]. Die Reduktion von Oxalessigsäure + $DPNH^+$ (reduz. Diphosphopyridinnucleotid) mit Äpfelsäuredehydrogenase zu Äpfelsäure + DPN + H^+ ist durch eine Reduktion mit Anilincitrat bei 37° C zu Brenztraubensäure + CO_2 ersetzt. Brenztraubensäure wird dann als ihr 2,4-Dinitrophenylhydrazon nach T. E. Friedemann und G. E. Haugen[3] bestimmt. — *Ausführung. Reagentien. Pufferlösung,* p_H 7,4, 0,1 m; 2,30 g $Na_2HPO_4 \cdot H_2O$ und 11,83 g NaH_2PO_4 (wasserfrei) werden zu 1 l gelöst. — *Natriumasparaginatlösung,* 0,2 m; 0,665 g DL-Asparaginsäure löst man in 20 ml Pufferlösung (oben), stellt mit 2,5 n Kalilauge den p_H-Wert 7,4 ein und füllt mit Pufferlösung auf 25 ml auf. Man bewahrt in kleinen Portionen bei —20° C auf. — *Natrium-α-ketoglutaratlösung,*

0,1 m; 0,365 g α-Ketoglutarsäure werden in 20 ml Puffer gelöst, mit 2,5 n Kalilauge auf p_H 7,4 eingestellt und mit Puffer auf 25 ml aufgefüllt. — *Anilincitratlösung.* Man löst 100 g Citronensäure in Wasser zu 100 ml und mischt kurz vor Gebrauch mit der gleichen Menge Anilin. — *Natriumpyruvatstandardlösung.* Man löst 100 mg des nach W. B. ROBERTSON[4] dargestellten Salzes in 100 ml Phosphatpuffer p_H 7,4.— *Bestimmung.* In je einem Reagensglas (18×150 mm) setzt man die Probe und den Blindwert an. Die Probe besteht aus 0,2 ml Serum, 0,3 ml Pufferlösung und 0,5 ml DL-Asparaginatlösung. Der Blindansatz enthält zusätzlich noch 0,3 ml 10%ige Metaphosphorsäure. Nach Mischen beläßt man beide Ansätze 30 min bei 37° C, setzt beiden 0,2 ml α-Ketoglutaratlösung zu, mischt, läßt 10 min bei 37° C stehen und gibt in die Probe 0,3 ml 10%ige Metaphosphorsäure. Beide Gläser versetzt man mit 2 Tropfen Anilincitratlösung, beläßt 10 min bei 37 °C, fügt je 1 ml 0,1%ige 2,4-Dinitrophenylhydrazinreagenslösung (0,1 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin+20 ml 37%ige Salzsäure in 100 ml) hinzu und läßt 5 min bei 37° C stehen. Danach schüttelt man jedes Glas kräftig mit 3,0 ml wassergesättigtem Toluol und zentrifugiert 5 min. Je 1 ml der Toluolextrakte bringt man in Colorimeterküvetten, die 5 ml 2,5%ige alkoholische Kalilauge und 0,5 ml Wasser enthalten und mißt nach 10 min die Extinktion unter Berücksichtigung des Blindwertes bei 450 mμ gegen eine Brenztraubensäurestandardkurve, die im Bereich von 10—100 μg linear verläuft. Bei jeder Bestimmung läuft eine Kontrolle mit, die 100 μg Natriumpyruvat enthält. Um aus der Extinktion die sonst gebräuchlichen Karmen-Einheiten[5] zu erhalten, bedient man sich folgender *Berechnung:* [(Extinktion der Probe)/(Extinktion von 42,1 μg Pyruvat)] · 500 = Karmen-Einheiten. Aus Tabellen geht die gute Übereinstimmung dieser Methode mit der von A. KARMEN[5] hervor. Die normalen Werte schwanken zwischen 5,8 (0,0) und 75,8 Einheiten. Bei Lebererkrankungen und Herzmuskelinfarkt sind die Werte meist signifikant erhöht.

[1] J. Lab. clin. Med. **50**, 297—303 (1957). Veterans Admin. Hospital, Philadelphia, Pa. (USA). — [2] Arch. Biochem. Biophysics **28**, 36 (1950). — [3] J. biol. Chemistry **147**, 415 (1943). — [4] Science **96**, 93 (1942). — [5] J. clin. Invest. **34**, 131 (1955).

E. MÜLLER, Würzburg

Über die Bestimmung der Blutkatalase berichtet H. HELLER[1]. Die Methode ist eine Modifikation der von BACH[2] angegebenen. Eine Absolutbestimmung ist noch nicht möglich, da die einzelnen Mechanismen des katalytischen Reaktionsablaufes noch nicht alle bekannt sind, aber Vergleichswerte lassen sich mit dem Verfahren erhalten. — *Ausführung.* 20 μl Blut werden in 50 ml Wasser hämolysiert und müssen sofort weiter verarbeitet werden, da Proteasen die Katalase inaktivieren. (Defibriniertes, unverdünntes Blut behält seine Katalasewirkung länger.) 4 ml der Blutverdünnung gibt man in ein Puffergemisch, das aus 40 ml 0,01 n Wasserstoffperoxydlösung (täglich frisch bereitet und Titer genau bestimmt), 2 ml 0,333 m Natriumdihydrogenphosphat und 4 ml 0,333 m Dinatriumhydrogenphosphat besteht, ($p_H \approx 7$). Diese 50 ml Reaktionsgemisch kommen in einen Scheidetrichter mit Wärmemantel und Abfüllvorrichtung, wie es aus der Abbildung

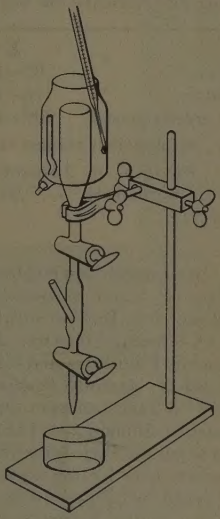


Abb. 1
Apparatur zur Blutkatalasebestimmung nach HELLER

ersichtlich ist (Abb. 1). Die Temperatur soll 20° C betragen, und außerdem schützt man die Lösung vor Licht durch Schwärzen des Mantels. Aus dem Raum zwischen den beiden Hähnen (5—10ml), dessen Inhalt genau bestimmt werden muß, entnimmt man nach 5, 10 und 15 min gleichgroße Proben, die in 3 ml 10%iger Schwefelsäure aufgefangen werden. Den Erlenmeyer-Kolben mit dem schwefelsauren Gemisch erwärmt man in einem Wasserbad auf 70° C und titriert das nicht verbrauchte Wasserstoffperoxyd mit 0,01 n Kaliumpermanganat bis zum ersten blaßroten Schimmer. Die Permanganatlösung muß immer frisch aus einer 0,1 n Lösung hergestellt und ihr Titer genau mit Oxalsäure bestimmt werden. Ein Blindversuch wird mit 4 ml Wasser statt Blutverdünnung genauso angesetzt. (Zur Ersparnis kann man auch die halbe Menge aller Bestandteile nehmen.) Der Wert für diesen Leerversuch wird zuerst ermittelt. Man findet die Geschwindigkeitskonstante K, die als relatives Maß für die Katalasewirkung des Blutes gilt, nach der Gleichung $K = 1/t \cdot \log (a/a—x)$. Hier bedeutet a = verbrauchte $KMnO_4$-Lösung im Leerversuch; $a—x$ = verbrauchte Kaliumpermanganatmenge multipliziert mit dem Titer; t = Zeitraum in Minuten. Um für K ganze Zahlen zu erhalten multipliziert man das Resultat mit 10000 und erhält die K-Zahl. Sie ist nicht so sehr vom Blutvolumen als vielmehr von der Erythrocytenzahl abhängig. Mit KI wird der Katalasegehalt des einzelnen Erythrocyten bezeichnet. Man erhält diesen KI-Wert, wenn man die gefundene Konstante K durch die Millionenzahl (etwa 3,2 oder 6,0) dividiert und dann auch mit 10000 multipliziert. Folgende Normalwerte wurden gefunden:

	K	KI		K	KI
Maus	90—180	11—22	Kaninchen	175—260	45— 55
Ratte	115—150	17—28	Katze	170—300	30— 53
Meerschweinchen	300—430	60—85	Mensch	300—550	75—150

Bei Krankheiten können sich die Werte ändern.

[1] Röntgen- u. Laborat.-Praxis **10**, 183—189 (1957). II. Med. Univ.-Klinik, Halle-Wittenberg. — [2] Bach, A., und S. Zubkowa: Biochem. Z. **125**, 272, 283 (1921). E. Müller, Würzburg

Die Analyse von Hyaluronidase-Präparaten kann nach M. Büchner und H.-C. Gabsch[1] durch *Papierelektrophorese (A)* oder *Papierchromatographie (B)* erfolgen. — *A.* Man beschickt einen 4×22 cm großen Papierstreifen mit beispielsweise 4—8 Schering-Einheiten „Kinetin" oder der entsprechenden Einheitenmenge eines anderen Präparates und führt die Elektrophorese nach der üblichen Technik durch, wobei die einzelnen Fraktionen teils kathodisch, teils anodisch wandern. Auf dem in 2—3 Teile zerlegten Streifen lassen sich Proteine mit Amidoschwarz 10 B erkennen; Aminosäuren (AS) färbt man mit Ninhydrin an, während man Glykoproteide mit der Perjodsäure-Schiff-Reaktion erkennt. — *B.* Man entwickelt das unveränderte oder hydrolysierte Präparat auf zungenförmig geschnittenem Papier aufsteigend mit Butanol-Eisessig-Wasser (4:1:1) bzw. (4:1:5); es lassen sich jedoch auch Collidin, Phenol-Wasser (7:3) und Phenol-Wasser in Ammoniakatmosphäre verwenden. In dem genannten Präparat können nach der Hydrolyse die folgenden Aminosäuren nachgewiesen werden (R_f-Werte in Klammer): *Cysteinsäure* (aus Cystein) (0,09), *Arginin* (0,14), *Taurin* (0,15), *Glykokoll* (0,18), *Asparaginsäure* (0,20) *Threonin* (0,22), *Glutaminsäure* (0,26), *Alanin* (0,28), *Prolin* (0,35), *Methionin* (0,45), *Valin* (0,48), *Phenylalanin* (0,53), *Leucin/Isoleucin* (0,61).

[1] Pharmaz. Zentralhalle Dtschland. **97**, 5—7 (1958). Med. Klinik, Stadtkrankenhaus Dresden-Friedrichstadt K. Söllner